DARSTELLUNG UND ANWENDUNG EINIGER HOMOGENER METALL-KATALYSATOREN MIT POLYMEREN LIGANDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Jörg Meyer-Tischler
aus Pfarrkirchen/Ndb.

1977

22 102

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523719_0025

DARSTELLUNG UND ANWENDUNG EINIGER HOMOGENER METALL-KATALYSATOREN MIT POLYMEREN LIGANDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Jörg Meyer-Tischler

aus Pfarrkirchen/Ndb.

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1977
Dekan: Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von Juli 1973 bis September 1976 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Bayer danke ich für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.
Herrn Priv.-Doz. Dr. V. Schurig möchte ich für manche wertvolle Ratschläge und eingehende Diskussionen danken.
Vom Land Baden-Württemberg erhielt ich ein Graduiertenförderungsstipendium.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	ALLGEMEINER TEIL	
1.	Einleitung	1
2.	Polymere als Träger für Katalysatoren und Reagentien	5
2.1.	Allgemeine Übersicht	5
2.1.1.	Intramolekulare oder Matrix-Isolierungs-reaktionen auf polymeren Trägern	5
2.1.2.	MERRIFIELD's Solid-Phase-Synthese und andere verwandte organische Synthesen	6
2.1.3.	Polymere Transferreagentien	7
2.1.4.	Trennungen durch spezifische Bindung an Polymere	8
2.1.5.	Polymere als Katalysatorträger	9
2.2.	Polymer-Übergangsmetallkomplexe und die ihnen eigenen Phänomene	14
2.2.1.	Anwendungsbereiche und katalysierte Reaktionen	14
2.2.2.	Einflüsse des Polymerträgers	21
2.2.3.	Analytik	23
2.2.4.	Voraussetzungen für unlösliche Polymer-Übergangsmetallkomplexe, sowie Vor- und Nachteile	24
3.	Abgrenzung der Katalysekonzepte und der für Polymermetallkomplexe relevanten Methodik	26
B	DURCHFÜHRUNG	30
1.	Problemstellung	30
2.	Liquid-Phase Methode (LPM)	30
2.1.	Allgemeines zur Liquid-Phase-Methode	30
2.2.	Membranfiltration	34

3.	Versuche zur Fixierung von Aluminiumchlorid an Polyäthylenglykol, Polystyrole und andere Polymere	40
3.1.	Darstellung von polymer-geschütztem Aluminiumchlorid	40
3.2.	Katalysen mit polymergebundenem $AlCl_3$ a) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung b) Ätherbildung aus sterisch behinderten Alkoholen	41
4.	Polymer-Übergangsmetallkomplexe	46
4.1.	Darstellung der Trägerpolymere	46
4.2.	Darstellung der Übergangsmetallkomplexe am polymeren Träger	49
4.3.	Abtrennungs- und Reinigungsmethoden	55
4.4.	Durchführung der Hydrierungen	58
4.4.1.	Allgemeine Vorbemerkungen zur homogenen katalytischen Hydrierung	58
4.4.2.	Wasserstoff-Konditionierung	60
4.4.3.	Substrataktivierung und Meßmethodik während der Hydrierung	61
4.4.4.	Aufarbeitung nach der Hydrierung	64
4.4.5.	Recyclisierung	65
4.4.6.	Kontinuierliche Hydrierung	67
4.5.	Reaktivität und Selektivität der polymergebundenen Hydrierkatalysatoren	69
4.5.1.	Vorbemerkungen	69
4.5.2.	Alkene mit terminaler Doppelbindung	70
4.5.3.	Alkene mit internen Doppelbindungen	73
4.5.4.	Cycloolefine	78
4.5.6.	Alkine	79
4.6.	Einflüsse der Lösungsmittel und der Ankergruppierungen auf die Hydrierung	85
5.	Vergleiche Schutzkolloid-, lösliche und unlösliche Polymer-Übergangsmetallkomplexe	86

5.1.	Allgemeines zu Schutzkolloid-Übergangs-metallkomplexen	86
5.2.	Darstellung der Schutzkolloid. Übergangsmetallkomplexe	89
5.3.	Darstellung unlöslicher Polymer-Übergangsmetallkomplexe	90
5.4.	Vergleiche im Hydrierverhalten	91
C	EXPERIMENTELLER TEIL	101
1.	Allgemeines	101
1.1.	Lösungsmittel und Chemikalien	101
1.2.	Geräte	102
1.3.	Analysen	104
2	Experimentelle Methoden	104
2.1.	Übergangsmetallkomplexe	104
2.2.	Modifizierte polymere Träger	105
	a) Chlormethylierung von linearem, löslichem Polystyrol	105
	b) Jodierung von linearem, löslichem Polystyrol	108
	c) Diphenylphosphin-Funktionalisierung von chlormethylierten Polystyrolen	109
	d) Diphenylphosphin-Fuktionalisierung von kernjodierten Polystyrolen	112
	e) Nitril-Funktionalisierung von chlormethylierten Polystyrolen	113
	f) Zerlegung von isotaktischem Polystyrol in kleinere Molekülfragmente unter Erhalt der Taktizität, sowie der Kristallinität	114
2.3.	Polymergebundene Katalysatoren	115
2.4.	Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe	121
2.5.	Aluminiumchloridbeladene Polymere	122
	a) Darstellung von PEG-$AlCl_3$	122
	b) Darstellung von PVA-$AlCl_3$	123

c) Darstellung von Polystyrol-$AlCl_3$-Komplexen 123
d) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung mit $AlCl_3$-beladenen Polymeren 124
e) Ätherbildung aus sterisch behinderten Alkoholen mit $AlCl_3$-beladenen Polymeren 125
2.6. Durchführung von Hydrierungen mit Recyclisieren 125
a) Bestimmung der "leaking rate" 125
b) Recyclisierung ohne Ultrafiltration 126
2.7. GC-Analytik zur Produktausbeute-Bestimmung bei der Hydrierung mit den polymergebundenen Übergangsmetallkatalysatoren 126

D ZUSAMMENFASSUNG 128

E LITERATURVERZEICHNIS 131

F ABKÜRZUNGEN 151

A. ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung

Seit ihren Anfängen sucht die Chemie nach Stoffen, die Reaktionen erleichtern, möglich machen, beschleunigen und ihre Durchführung verbilligen. Diese Stoffe - man nennt sie nach J.J.BERZELIUS "Katalysatoren" - müssen die Fähigkeit haben, die Geschwindigkeit einer Reaktion in positivem oder negativem Sinn zu ändern. Außerdem dürfen sie nicht im Endprodukt der Reaktion erscheinen (W. OSTWALD, 1900).

A. MITTASCH (1933) erweiterte den Katalysatorbegriff unter Einschluß der Selektivität: "Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine Reaktion hervorruft, ihre Geschwindigkeit verändern oder sie in eine bestimmte Richtung lenken kann, der jedoch in der Gleichung des resultierenden chemischen Umsatzes nicht auftritt."

Die Katalyse hat in der chemischen Industrie, besonders seit 1900 in steigendem Maß an Bedeutung gewonnen. Zur Zeit sollen nach einer Schätzung bereits 70 % aller chemischen Prozesse mit Hilfe von Katalysatoren ausgeführt werden, von den modernsten Prozessen sollen sogar 90 % katalytischer Natur sein.
Trotz der Kenntnis einer sehr großen Zahl von Einzeltatsachen über katalytische Reaktionen sind die fundamentalen Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Substrat- sowie Katalysatoreigenschaften noch unzureichend bekannt. Das liegt zum einen am Fehlen einer geschlossenen Katalyse-Theorie (Katalytische Vorgänge sind funktionell nicht einheitlich, sondern stellen Überlagerungen mehrerer Phänomene dar). Zum anderen ist eine durchgehende Korrelierung von Daten und Vorgängen in Zusammenhang mit der Reaktivität der

beteiligten Stoffe, den zahllosen physikalischen Parametern, der Struktur der Festkörper, der Diffusionsvorgänge etc. nicht möglich.

Es ist daher wenig verwunderlich, wenn Praktiker den D.D. ELEY zugeschriebenen Satz zitieren: "Catalysis is still more an art than a science."

Man unterscheidet zwei Hauptformen der Katalyse: die homogene und die heterogene. Von letzterer spricht man, wenn zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch eine Phasengrenze vorhanden ist. Bei heterogen-katalytischen Reaktionen besteht der Katalysator in der Regel aus einem Feststoff und die Reaktanden sind gasförmig oder flüssig. Bei der homogenen Katalyse dagegen bilden Katalysator und Reaktanden eine einheitliche Phase.
Die bekanntesten Beispiele für die homogene Katalyse finden wir in der Biochemie: Alle enzymatischen Vorgänge im intra-, inter- und extrazellulären Raum verlaufen homogen. Darüber hinaus zeichnen sich die Biokatalysatoren durch eine sehr hohe selektive Wirksamkeit, Spezifität und eng begrenzte Reaktionsbedingungen aus.
Im organisch-chemischen Bereich der homogenen Katalyse dürften wohl die Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren eine überragende technische Rolle spielen.
Heterogene Katalysatoren entfalten in der Regel erst dann ihre Eigenschaft vollständig, wenn sie in feiner Verteilung vorliegen, also ihre Oberfläche groß ist. Feststoff-Katalysatoren werden bei Flüssigphasen-Reaktionen in Form von Pulveraufschlämmungen, bei Gasphasen-Reaktionen in Form von Schüttungen poröser Formkörper oder regelloser Körper verwendet. Während die nichtmetallischen Katalysatoren oft als Einkomponentenstoffe eingesetzt werden, sind Metalle meist Bestandteile von Zweikomponentensystemen, sog. Metall-/Träger-Katalysatoren.

Die Bedeutung der Träger liegt bei diesen Katalysatoren in
a) dem Metallverteilungsgrad (= große Oberfläche je Gewichtseinheit des Metalls)
b) Gewährleistung einer hohen thermischen Stabilität
c) Langzeitreaktivität unter technischen Bedingungen.

Als Trägermaterialien kommen verhältnismäßig billige anorganische Stoffe, wie Aluminiumoxid, Silikate, Kieselsäuren, Tonerden, Kohlen u.ä. in Frage, die sich durch hohe Porosität auszeichnen.

Dieses Trägerkonzept - es bildet in der heterogenen Katalyse die anwendungstechnische Basis - stand Pate, als R.B. MERRIFIELD in den frühen sechziger Jahren (2 a-b) die Solid-Phase-Technik in die präparative organische Chemie einführte. Unter Zuhilfenahme eines unlöslichen, quervernetzten Polystyrols als Träger hat MERRIFIELD die bei Biopolymer-Synthesen auftretenden Schwierigkeiten (z.B. bei der klassischen Einzelkomponentenkupplung, Aufarbeitung und Abtrennung von Reagensüberschüssen, Substanzverluste durch zahlreiche Einzeloperationen) zu überwinden bzw. auszugleichen versucht.

Hier dient das Polymer nicht mehr als inerter Träger - eines heterogenen Katalysators im obigen Sinn - vielmehr hat das Polymer eine andere Funktion, nämlich diejenige eines Hilfsmittels, eines Agens, das in diesem Fall die stufenweise Konstruktion eines Kettenmoleküls begünstigt.
Man kann die Funktion des Polymers hier auch als große, im Vergleich zu den anderen Reaktionspartnern überdimensionale Schutzgruppe, bzw. als Immobilisationsagens für das Syntheseprodukt kennzeichnen. (Zweck: Leichtere Kupplung neuer Reaktanden und erleichterte Abtrennung von Reagensüberschüssen). Ausgehend von diesem gegenüber der heterogenen Katalyse modifizierten Konzept, Polymere als Träger zu verwenden, sind in den letzten zehn Jahren vielseitige Anwendungsformen entdeckt und untersucht worden.

Die wichtigsten Einteilungsgruppen nach Anwendungstypen - sie werden in Abschnitt A 2.1. kurz erläutert - seien hier lediglich aufgezählt (5):

a) Polymere als Katalysatorträger
b) Trennungen durch spezifische Bindung an Polymere
c) Polymere Transferreagentien
d) MERRIFIELD Solid-Phase-Synthese (= SPM) und andere verwandte Biopolymersynthesen
e) Intramolekulare oder Matrix-Isolierungsreaktionen auf polymeren Trägern.

In dieser Arbeit wird im wesentlichen von der ersten Anwendungsform, also von Polymeren als Katalysatorträger (mit kovalenten Bindung), gesprochen werden.
Im Gegensatz zu den unlöslichen Polymerträgern, die in der obigen Aufzählung ausschließlich als Basis verstanden werden, wird hier ein noch junges Verfahren, die Liquid-Phase-Methode (E. BAYER et al., 6-9), kurz LPM genannt, unter Verwendung löslicher, linearer Polymere eingesetzt.
Die Liquid-Phase-Methode, zunächst für Biopolymersynthesen entwickelt, erfuhr in der Folge eine wesentliche Erweiterung: Bindet man einen löslichen, makromolekularen Liganden kovalent an einen Metall- bzw. Übergangsmetallkomplex, so erhält man einen löslichen, wiederverwendbaren, homogenen Katalysator, der aufgrund der Unterschiede in den Molekulargewichten vom Reaktionsgemisch abtrennbar ist. Darüberhinaus vereinigt die LPM durch den Einsatz löslicher Polymerträger die Vorteile des Arbeitens in homogener Lösung mit den günstigen Aspekten einer kovalenten Fixierung des Agens bzw. des Katalysators, am polymeren Träger. Eine homogene Reaktionsführung ist jedoch Voraussetzung für die homogene Katalyse, deren Vorteile in Zusammenhang mit der LPM in dieser Arbeit anhand einiger Anwendungen untersucht und diskutiert werden sollen.

2. Polymere als Träger für Katalysatoren und Reagentien

2.1. Allgemeine Übersicht

Da im Umfang dieser Arbeit nicht im einzelnen auf die Problematik der verschiedenen Verwendungsformen von Polymeren als Träger bzw. als Katalysatoren eingegangen werden kann, soll wenigsten in Umrissen ein kurzer Überblick zum gesamten Themenkreis gegeben werden. Ergänzend werden Vor- und Nachteile des Trägerkonzepts erläutert.

2.1.1. Intramolekulare oder Matrix-Isolierungsreaktionen auf polymeren Trägern

Die Matrixisolierungsmethode wurde bekannt als Möglichkeit, kurzlebige, reaktive Molekülspecies für spektroskopsiche Untersuchungen einzufangen und zu konservieren (10).
Während man zur Darstellung cyclischer Verbindungen früher nur das RUGGLI-ZIEGLER'sche Verdünnungsprinzip kannte, erreicht man heute mittels eines relativ starren Polymers als Molekülträger prinzipiell das gleiche Ziel: die Vermeidung inter- und die Begünstigung intramolekularer Reaktionen (A. PATCHORNIK - 11, J.I. CROWLEY - 12, M.A. KRAUS - 13, 14 a-b).
Ein anderer Aspekt der Immobilisierung reaktiver Moleküle an polymeren Trägern ist das Anknüpfen homogener Katalysatoren an geeignete Träger. R.H. GRUBBS et al. (15 a-b) immobilisierten monomeres Titanocendichlorid an vernetzten, makroreticulärem Polystyrol und erhielten nach einem Reduktionsschritt "freies" Titanocen und damit einen koordinativ ungesättigten Hydrierkatalysator.
Einen ähnlichen Gedankengang verfolgten J.P. COLLMAN et al. (17,18): Kleine Metallatom-Cluster vereinigen sich im niedermolekularen Bereich zu Aggregaten - mithin zu katalytisch reaktiven Verbindungen. Durch "Einbetten" des Metallclusters in ein vernetztes "popcorn"-Polymer ließ sich die für Arene

hydrieraktive $(Rh)_6$-Species stabilisieren.
Weitere Anwendungsformen sind aus der Biochemie (W.W.C. CHAN - 20) und aus der synthetischen organischen Chemie (19 - 23) bekannt geworden.

2.1.2. MERRIFIELD's Solid-Phase-Synthese und andere verwandte organische Synthesen

Die MERRIFIELD'sche Solid-Phase-Methode, seit mehr als zehn Zahren eingeführt als Biopolymersynthese, ist in vielen Publikationen (24 - 26) mit Vor- und Nachteilen (27 a-d) beschrieben worden.
Erwähnt sei lediglich, daß inzwischen die LPM (6 - 9, 28) eine Reihe von SPM-Nachteilen, darunter z.B. das Arbeiten in heterogener Phase, Fehlsequenzen, erschwerte analytische Kontrolle nach einem Kupplungsschritt, unvollständige Ablösung vom polymeren Träger etc. ausgeschaltet bzw. umgangen hat.
Andere Biopolymersynthesen nach dem SPM-Konzept, nämlich Oligonucleotidsynthesen (3, 29) und Oligosaccharidsynthesen (4, 30) seien nur erwähnt - desgleichen entsprechende Synthesen nach der Liquid-Phase-Methode (9, 31, 32).
Der hyperentropische Effekt wurde durch H. RAPOPORT (12, 34) auf die SPM ausgedehnt, wobei polymerfixierte Moleküle A bei der Reaktion mit B nur bimolekular reagieren, mithin weniger strengen Entropieanforderungen genügen müssen. Begleitet wird der hyperentropische Effekt zuweilen von einem kooperativen Effekt (33), wonach ein Molekül mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit an ein polymerfixiertes Agens gebunden wird als das in Lösung befindliche gleiche Agens.

Die Synthese stabiler topologischer Moleküle (J.T. HARRISON - 37) und die Ermöglichung einer Monoreaktion von bifunktionellen symmetrischen Verbindungen (C.C. LEZNOFF - 38) lassen die Nützlichkeit der SPM klar erkennen.

Der Stand der SPM-Synthese wird von einer Reihe von Übersichtsartikeln)9, 26, 33 - 34, 39 - 41) wiedergegeben.

2.1.3. Polymere Transferagentien

Historisch wurden im Bereich der polymeren Transferagentien die Redoxpolymere oder Redoxharze als Elektronenüberträger zuerst entdeckt.
Entweder als Additionspolymere, oder als Kondensations- bzw. Propfpolymere (42) können Redoxharze reversibel Elektronen und Protonen mit dem Reaktionsmedium austauschen. Da sie als unlösliche, schwellbare makromolekulare Verbindungen eingesetzt werden, sind sie nach Abfiltrieren von der Substratlösung trenn- und in der Folge auch regenerierbar. Zahlreiche Anwendungen der Redoxharze (42 - 43), sowie der verwandten polymeren charge-transfer-Komplexe (44) und der polymeren Leiter- bzw. Halbleiterpolymere (45 - 46) finden sich in der Literatur.

Die große Anzahl von beschriebenen polymeren Transferagentien erfordert eine zusätzliche Typsierung (entsprechend den verschiedenen Anwendungsbereichen) und eine Beschränkung auf die wichtigsten Autoren.

Wir unterscheiden
a) polymere WITTIG- bzw. Ylidreagentien (F. CAMPS - 49, W. HEITZ 50 - 51)
b) polymere Acylierungsagentien (M. FRIDKIN et al. 53 - 55, G.A. DIGENIS - 56)
c) polymere Halogenierungsagentien (C. YAROSLAVSKY - 57, M.S. HALLENSLEBEN - 58)
d) polymere Kondensationsagentien (N.M. WEINSHENKER et al. 54 - 60, M. RUBINSTEIN - 61).

Eine Reihe von Übersichtsartikeln (5, 26 a, 33, 39, 60 c) befassen sich ausführlich mit der gesamten Thematik der polymeren Transferagentien.
Hier konnte nur eine Auswahl vorgestellt werden.

2.1.4. Trennungen durch spezifische Bindung an Polymere

Zu den Trennungen durch spezifische Bindung an Polymere wollen wir die Affinitäts-, die Metallchelat- und die Ionenaustauschchromatographie rechnen, wobei es sich im einzelnen nicht nur um eine ausschließlich analytische, sondern daneben auch um die katalytische Verwendung handelt.

Einen Überblick über die Affinitätschromatographie zu geben, ist vollkommen unmöglich, die Zahl der Arbeiten ist in den letzten Jahren Legion geworden. Zahlreiche, z.T. sehr ausführliche Monographien (62 - 64) und Übersichtsartikel (66, 75) haben sich der Thematik angenommen, wobei neben den immobilisierten Enzymen, denen in Praxis, Anwendung und Theorie zunächst ein gewisser Vorrang gewährt worden ist, jetzt auch mehr die biospezifische Adsorption (65, 74), die analytische Verwendung (70, 73) und die technische Nutzung der Methode (63, 67 - 69) betont werden.

Die Metallchelatchromatographie, oder besser ausgedrückt, die selektive Anreicherung von Metallionen aus verdünnten wässrigen Lösungen hat erst in jüngster Zeit unter den Aspekten des Umweltschutzes und der Rohstoffverknappung neue Impulse erhalten.
Hier können und werden in Zukunft Chelatkomplexe, gebunden an Träger (wasserlösliche Polymere) einen Weg zur Lösung dieser Probleme eröffnen. E. BAYER et al. (76 - 78) entwickelten eine Reihe von geeigneten wasserlöslichen Trägern mit Chelatkomplexen, die sich zur selektiven Anreicherung von Schwer- und Edelmetallen eignen.
Eng verwandt mit den Metallchelatpolymeren sind in diesem Bereich die Ionenaustauschpolymere, wobei nur einige industrielle Anwendungsbeispiele (81) genannt werden sollen: Entsalzen von Lösungen, Gewinnung von Säuren, Rückgewinnung und Reinigung organischer Basen, Trocknen von Lösungsmitteln, Entfernung störender Metalle und Wertstoffrecyclisierung.

Daneben dienen Ionenaustauschharze zunehmend als Katalysatoren (82). Hierbei bieten die Ionenaustauscher eine Reihe von Vorteilen:

a) Einsatz in fest/flüssiger oder fest/dampfförmiger Phase
b) leichte Abtrennung des Materials (Dekantieren oder Filtrieren)
c) Verwendung zur kontinuierlichen Reaktionsführung
d) keine Abwasserbelastung durch mehrfache Wiederverwendung
e) keine Korrisionsprobleme.

2.1.5. Polymere als Katalysatorträger

In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über den Themenkreis "Polymere als Katalysatorträger" gegeben werden. Ausdrücklich seien die immobilisierten Enzyme, obwohl thematisch aufgrund der kovalenten Bindung zwischen Enzym und Trägerpolymer hier zugehörig, nicht erwähnt, zumal sie bereits im vorangegangenen Abschnitt 2.1.4. kurz gestreift worden sind. Ergänzend sei auf einen Übersichtsartikel von A.S. LINDSEY (85) verwiesen.
Wir wollen uns hier im wesentlichen auf Polymer-Metallkomplexe beschränken. Es werden Übergangsmetallkomplexe aufgezeigt, die - bis auf wenige Ausnahmen - durch Bindung an unlösliche organische Polymere "heterogenisiert" sind. Verwandte Gebiete wie Polymere als Katalysatoren und Metallkomplexe, auf anorganische Polymere aufgebracht, können nicht diskutiert werden.

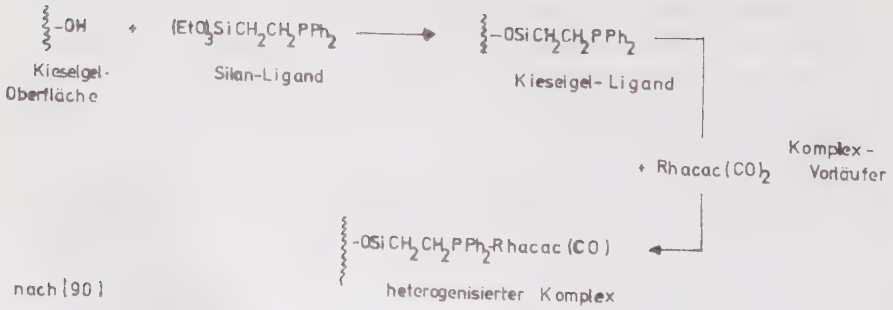
Historisch läßt sich die Entwicklung der Umwandlung homogener zu heterogenisierten Katalysatoren dreistufig darstellen (83):

a) im Jahr 1966 stellten G.C. BOND et al. (87) die ersten "supported liquid-phase catalysts" (SLPC) her: Sie imprägnierten Silocel mit in Äthylenglykol gelöstem Rhodium(III)-chlorid und untersuchten die Dampfphasen-Hydrierung von Olefinen in gepackten Säulenreaktoren.
Drei Jahre später untersuchte P.R. RONY (86), ausgehend von einer Lösung $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ im Butylbenzylphthalat und

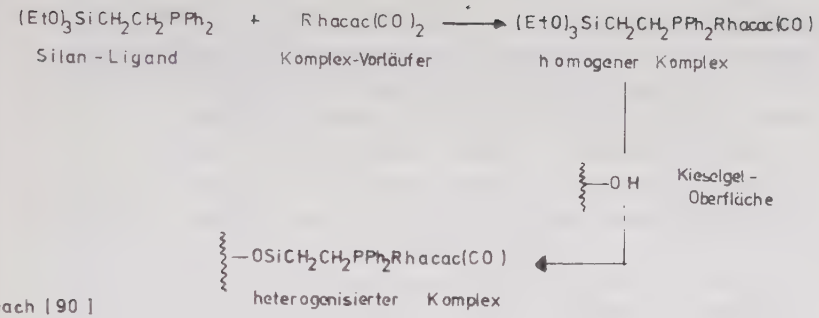
der Einbettung dieses Gemisches in die Poren eines Molekularsiebs, die Gasphasen-Hydroformylierung von Propylen und die Diffusions-Kinetik.

b) In der zweiten Stufe, zeitlich in den frühen siebziger Jahren, wurden die Metallkomplexe nicht mehr auf anorganische, mineralische Träger aufgebracht, sondern kovalent an funktionalisierte anorganische Polymere bzw. mineralische Träger gebunden.
K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, R.C. PITKETHLY (88) von der British Petroleum Co. entwickelten zwei grundsätzliche Methoden (RK-Gleichungen A 1 und 2), um z.B. Rhodiumkomplexe mittels Ankergruppierungen an die Oberfläche von Kieselgel zu binden:

Reaktionsgleichung A 1:



Reaktionsgleichung A 2:



nach [90]

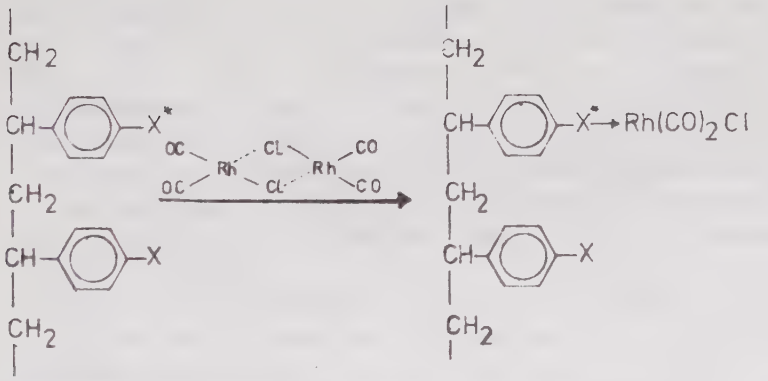
Für eine industrielle Anwendung dürfte das Kieselgel als Träger im Vergleich zu organischen Polymeren besser sein, da letztere keine so starre Konformation (Größe und Form der Polymerpartikel werden von Lösungsmittel, Temperatur und Druck stark beeinflußt) wie Silicagel besitzen. Gerade die mechanische Stabilität des Trägers aber ist bei den Gasphasenreaktoren der Industrie mit großen Druckabfällen und hohen Temperaturanforderungen unbedingt erforderlich.

Obwohl die Autoren das sehr geringe "Ausbluten" des Katalysators im Dauereinsatz (≙ 1 ppm Rh bei 3 d-Einsatz) als Erfolg buchen können, sollte nicht verschwiegen werden, daß die durchgeführten Hydrierungen und Hydroformylierungen von Olefinen unter Stickstoff und bei strengem Wasserausschluß (Hydrolyse der Si-X-Bindung zu Si-OH; Folge: Autokondensation oder starke Vernetzung) ablaufen müssen.
Doch scheint es hierfür praktikable technische Lösungen zu geben, wie die Patentliteratur (89) ausweist.

c) Ebenso zu Beginn dieses Jahrzehnts, befruchtet von der Solid-Phase-Methode (s.o.), kam die kovalente Bindung eines homogenen Katalysators an organische, unlösliche Polymere auf.
Hierbei stand - von einigen Ausnahmen abgesehen - vernetztes Polystyrol als Träger im Vordergrund; lediglich Liganden- bzw. Ankergruppierungen, Übergangsmetallkomplexe, Anwendungsgebiete, Bedingungen etc. wurden variiert.
Die BP-Gruppe (88, 90 b) war zusammen mit W.O. HAAG, D.D. WHITEHURST, L.D. ROLLMANN (91, 92, 93 a) von der Mobil Oil Co. gewissermaßen Vorreiter auf diesem Gebiet. .
K.G. ALLUM et al. (90 b, 89) stellten eine Reihe von PPh_2-funktionalisierten Polymerträgern, darunter kernsubstituiertes Diphenylphosphinpolystyrol, Benzyldiphenylphosphinpolystyrol, entsprechende Derivate von Polyvinylchlorid, Polybutadien, Polyvinylalkohol, her und banden daran für die einzelnen Katalysen geeignete Übergangsmetallkomplexe. Sie testeten z.B. die Hydroformylierung mit polymergebundenem Rh (acac) $(CO)_2$ (Hexen-1, 80° C, 43 atm H_2/CO und fanden nach 4 h eine 61 % Umsetzung mit einem Normal/Iso-Aldehyd-Verhältnis von 2.5 zu 1. Als weitere Katalysen wurden Hydrierungen von Hexen-1 und Cyclohexen und die Cyclodimerisation von Butadien zu 4-Vinylcyclohexen und 1.5-Cyclooctadien durchgeführt.
Unter den hierbei angewandten Bedingungen (Druck und Temperatur) erwies sich ein makroreticuläres, vernetztes Polystyrol (Amberlite XAD-2) wegen der sehr hohen Oberfläche und der absoluten Unlöslichkeit als besonders geeignet.
Andere Polymerträger waren teilweise in verschiedenen Lösungsmitteln löslich und es kam zu mehr oder minder merklichem Metallverlust. Darüber hinaus wurden Dehydrohalogenierung bei Polymeren mit Rest-Chlorgruppen und Kettenabbau festgestellt.

W.O. HAAG und D.D. WHITEHURST (91, 92) heterogenisierten Rh-Komplexe an einer Anzahl verschiedener funktionalisierter Poly(styrol-DVB)-Copolymeren (poröses Perlpolymerisat) - vgl. Gleichung A 3.

Reaktionsgleichung A 3:



$X^* = -P(C_4H_9)_2, -CH_2PPh_2, -N(CH_3)_2, -CH_2N(CH_3)_2, -SH$

Die Mobil Oil Gruppe setzte die polymergebundenen $RhCl(CO)_2$-Katalysatoren zur OXO-Synthese im batch-Verfahren (Autoklav) bzw. in einem Röhrenreaktor bei kontinuierlicher Prozeßführung ein. Um die Aktivitäten respec. Selektivitäten der verschiedenen homogenen und heterogenen Katalysatoren vergleichen zu können, entwickelte man eine kinetische Beschreibung für die lineare Selektivität bzw. Isomerisierungsselektivität der Oxo-Reaktion in flüssiger Phase. Es zeigte sich, daß analoge homogene und heterogenisierte Katalysatoren nahezu identisch in

ihrer Selektivität sind. Allerdings sind die Isomerisierungen bei den polymergebundenen Katalysatoren geringer und das Verhältnis lineare zu verzweigte Aldehyde ist zugunsten der linearen Produkte verschoben.

Ein ganz anderes Verhalten bewies ein Rhodiumamin-polymerkomplex: Neben den erwarteten Aldehyden traten selektiv die entsprechenden Alkohole auf. Die Autoren machen hierfür durch Druck entstandene, polynukleare Addukte verantwortlich.

Neben den industriellen Gruppen waren es vor allen universitäre Arbeitskreise wie J. MANASSEN (94), M. ČAPKA und J. HETFLEJŠ (95 a-d), R.H. GRUBBS et al. (83, 84, 96), C.U. PITTMAN et al. (98 a-b, 99, 100), und J.E. GERMAIN et al. (97 a-e), die viele der ungeklärten Phänomene der heterogenisierten Katalysatoren wie z.B. Regioselektivität, Analytik, Selektivität, erweiterte Anwendungsbereiche physikalische Parameter, Polymereinflüsse untersuchten.

Die vorstehenden Stichworte, die einen Teil der Problematik mit polymer-gebundenen Katalysatoren umreißen, sollen als Auswahlkriterien dienen. Die Fülle der Arbeiten zum Thema des folgenden Abschnitts, vermittelt durch Übersichtsartikel von C.U. PITTMAN (98 a-b), von N. KOHLER, F. DAWANS (101), sowie von D. COMMERREUC, G. MARTINO (102), von J.C. BAILAR (103), schließlich von Z.M. MICHALSKA, D.E. WEBSTER (104) und H. HEINEMANN (105), unterstreicht die dringende Notwendigkeit, eine Auswahl zu treffen (mit den obigen Stichworten als Gerüst).

2.2. Polymer-Übergangsmetallkomplexe und die ihnen eigenen Phänomene

2.2.1. Anwendungsbereiche und katalysierte Reaktionen

Im vorangegangenen Abschnitt war bereits von einigen, in der Industrie entwickelten Verfahren z.B. der Hydroformylierung

die Rede. Aber auch andere Katalysen, wie z.B. die Hydrierung (von der später noch im einzelnen berichtet werden wird), die Hydrosilylierung, Acetoxylierung, Polymerisationen, die Oligomerisierung und Metathese sind mit den polymergebundenen Übergangsmetallkomplexen durchgeführt worden.

Zur Typisierung folgendes Schema (nach 104):

a) Hydrierung

$$-CX=CX- + H_2 \rightleftharpoons -CXH-CXH-$$

b) Hydroformylierung

$$-CX=CX- + H_2 + CO \rightleftharpoons -CX(CHO)-CHX-$$

c) Hydrosilylierung

$$-CX=CX- + SiH \rightleftharpoons -CX(Si\leq)-CHX-$$

d) Acetoxylierung

$$-CX=CX- + CH_3COOH \rightleftharpoons -CX(OCOCH_3)-CHX-$$

e) Polymerisation

$$-(CX=CX-)_n \rightleftharpoons -(CX-CX)_n$$

f) Oligomerisation

$$-(CX=CX-)_{n=2-5} \rightleftharpoons -(CX-CX-)_{n=2-5}$$

g) Metathese

Die Hydrierung hat als exemplarische Reaktion die größte Bedeutung erlangt und wird meist als Testreaktion für polymergebundene Katalysatoren angewandt.

Ganz allgemein kann eine Hydrierung mit den polymergebundenen Komplexen in heterogener oder homogener Phase ausgeführt werden. Im heterogenen Milieu bleibt das System Polymer - Katalysator fixiert im Festbett und das reduzierte Olefin wird durch Filtration isoliert, was prinzipiell eine wiederholte Ausnutzung des Katalysators möglich macht. Dagegen wird im homogenen Milieu der Polymer-Übergangsmetallkomplex am Ende gefällt, eine Auflösung und neue Reaktivierung ist zur Wiederverwendung notwendig. Aus eigener Erfahrung läßt sich hinzufügen, daß letztere Aussage sicher richtig ist für kolloidale Polymer-Katalysator-Systeme, nicht jedoch im Hinblick auf die in dieser Arbeit diskutierten LPM-Katalysatoren.

Sehr viele Arbeiten (z.B. 99 c, 131, 95 a) beschäftigen sich mit dem WILKINSON-Katalysator, $RhCl(PPh_3)_3$, am PPh_2-substituierten Polystyrol, wobei einer (bzw. zwei) der Triphenylphosphinliganden am Komplex ausgetauscht wird. Im Vergleich mit dem homogenen Katalysator (132) ist der polymergebundene Komplex sensitiver gegenüber der Größe des Alkens (z.B. wird 1-Penten schneller hydriert als 1-Hexen), wobei lineare Alkene in etwa eine ähnliche Hydriergeschwindigkeit zeigen, cyclische Alkene jedoch eine langsamere (mit Ausnahme der kieselgelgebundenen Komplexe, s.o.). Dieses Verhalten wird auf die beschränkte Beweglichkeit innerhalb des vernetzten Polymers zurückgeführt, was aber bedeutet, daß die Reaktion innerhalb der

Polymerpartikel abliefe. R.H. GRUBBS (84) berichtete von einer lediglich 6 - 10 %igen Reaktivität der polymergebundenen Rh-Komplexe gegenüber den homogenen (im Gegensatz zu 105).
M. ČAPKA et al. (95 a) stellten eine "Wirksamkeitsreihe" von Rh-Katalysatoren an unlöslichen, diphenylphosphinsubstituierten Polystyrolen auf (die Wirksamkeit soll in folgender Reihenfolge abnehmen): $RhCl_3$, $RhCl_3 + PPh_3$, $RhCl_3 + PHPh_2$, $RhCl_3 + C_2H_4$, $RhCl(PPh_3)_3$.
J.C. BAILAR et al. (133 a-b) hydrierten mehrfach ungesättigte Komponenten von Sojabohnenöl mit Platin- und Palladiumkomplexen und $SnCl_2$ als Cokatalysator, wobei diese an vernetztem, unlöslichem Polystyrol heterogenisiert waren. Sie kamen zu ähnlichen Ergebnissen wie mit den homogenen Analogen.

Der kurze Abriß soll im Moment genügen - wir wollen uns einem, für die Industrie sehr interessanten Anwendungsgebiet, der Hydroformylierung, zuwenden.
Formal ist die Hydroformylierung eine Addition von H_2 und CO (respec. von H und HCO) an ein Alken-1. Das bzw. die Produkte sind lineare bzw. verzweigte Aldehyde, die unter bestimmten Bedingungen zu den entsprechenden Alkoholen weiter reduziert werden. Ursprünglich wurden Kobaltcarbonyl-Komplexe bei Temperaturen von 150 - 200° C und unter Druck zur Oxo-Synthese eingesetzt (134). Ende der sechziger Jahre führten G. WILKINSON et al. (135 a-b) Rhodiumkomplexe (z.B. $RhH(CO)(PPh_3)_3$) ein, die sogar bei 25° und 1 atm noch katalytisch aktiv sind.

Über den Entwicklungsstand, sowie den Mechanismus der Oxo-Synthese berichten zwei Übersichtsartikel (136 a-b).
Über polymergebundene Rhodiumkatalysatoren, zuerst von K.G. ALLUM et al. bzw. W.O. HAAG et al. entwickelt, war bereits oben berichtet worden. C.U. PITTMAN et al. untersuchten auch andere für die Hydroformylierung geeignete Systeme an diphenylphosphinsubstituierten Polystyrolen, darunter z.B.

$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, $Mn\,Cp(CO)_3$, $Mn_2(CO)_{10}$, vergleiche auch (98 b, 99 a-b). Erst jüngst erschien eine Arbeit dieser Gruppe (137), in der über ungewöhnliche Selektivitäten mit $\left[Ⓟ - PPh_2\right]_3$ Rh H (CO) berichtet wurde: Hohe Ausbeute an linearen Aldehyden in Abhängigkeit vom Druck und Temperatur, keine Hydrierung oder Isomerisierung.

Die Hydrosilylierung, ein anderer, zukunftsträchtiger Anwendungsbereich der heterogenisierten Katalysatoren, wird nur relativ spärlich bearbeitet.
M. ČAPKA und J. HETFLEJŠ (95 a-d) wiesen in zahlreichen Arbeiten nach, daß polymergebundene Katalysatoren wie z.B. H_2PtCl_6, $RhCl_3$, $PdCl_2$ an funktionalisierten unlöslichen Polystyrolen und verschiedenen Copolymeren, aber auch koordinativ gebunden, an mineralische Träger, eine im Vergleich zu den homogenen Komplexen höhere Reaktivität aufweisen. Darüber hinaus zeigen sie eine Selektivität im Hinblick auf die Addition von Si H, ergeben hohe Produktausbeuten unter sehr milden Bedingungen und sind, dank einfacher Abtrennung, recyclisierbar. Man kann die Katalysatoren in der heterogenisierten Form sowohl im batch-Verfahren, als auch im Festbettverfahren einsetzen.

Die Autoren bearbeiten derzeit auch asymmetrische Hydrosilylierungen (138 a-b).
Die Acetoxylierung mit PPh_2-substituiertem Kieselgel und kovalent gebundenem $PdCl_2$ wird von K.G. ALLUM et al. in der Patentliteratur (139) beschrieben.

Auch die Polymerisation mit heterogenisierten Übergangsmetallkomplexen (wie z.B. $Ni(COD)_2$, $NiCl_2$) wurde bei British Petroleum (140) durchgeführt. Man polymerisierte u.a. Acetylenderivate mit Diphenylphosphinpolystyrol gebundenem $Ni(COD)_2$.

Neuere Arbeiten von J.C.W. CHIEN und J.T.T. HSIEH (141) beschreiben die Anknüpfung von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren an funktionalisierte mineralische Träger.

Im Arbeitskreis E. BAYER versucht man, lösliche, polymergestützte ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren herzustellen (16) - die Abtrennung Polymerprodukt vom polymeren Katalysator kann hierbei durch Membranfiltration erfolgen.

In der Oligomerisation, mit der Polymerisation eng verwandt, werden Monomere zu kleinen Ketten mit n = 2, 3, 4, 5 geknüpft. P.L. RAGG von der ICI (142 a-b) entwickelte auf der Grundlage von Poly-4-vinylpyridin bzw. P-substituierten Polystyrolen, an die $NiBr_2(PPh_3)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2 \times 6\ H_2O$ gebunden wurden, eine Reihe sehr guter Oligomerisationskatalysatoren. Diese wurden im Festbett eingesetzt, die Monomeren in Gasphase darüber geleitet und die oligomeren Produkte durch Kondensation bzw. Destillation entfernt, ein Verfahren, das mit homogenen Komplexen wesentlich schwieriger ist.

Auch die Cyclo-oligomerisation mit Nickelkomplexen (143), die an Phosphor-Polyester gebunden sind, ist möglich.
Die Alken-Metathese (oder Olefin-Disproportionierungs- bzw. Dismutationsreaktion) wird voraussichtlich in wenigen Jahren eine wesentliche industrielle Bedeutung erlangen.
(Übersichten z.B.: 144, 145 a-c). Man versteht unter dem Begriff der Olefin-Metathese den Austausch von Alkyliden-Gruppen zwischen zwei Olefinen, nicht nur denjenigen an den Doppelbindungen sitzende Alkylgruppen (NW durch ^{14}C).

Die verwendeten Katalysatorkomplexe wie z.B. WCl_6-Äthylaluminiumdichlorid zu heterogenisieren, dürfte schwierig sein. Allenfalls kann man den aktiven Katalysator (Wolfram - u. Molybdänhalogenide bzw. -carbonyle) an den Träger binden und den Cokatalysator (ZIEGLER-NATTA-Verbindungen) in flüssiger Phase einsetzen.
G. DESCOTES et al. (146) knüpften $Mo(CO)_6$ an vernetztes Poly-(benzyldiphenylphosphin)-styrol und untersuchten die Metathese von 2-Penten mit $EtAlCl_2$ in flüssiger Phase.

Auch sukzessive, verschiedene Katalysen sind mit polymerverankerten Übergangsmetallkomplexen möglich. In Analogie zu Versuchen mit zweierlei immobilisierten Enzymen an einem gemeinsamen Polymerträger, banden C.U. PITTMAN et al. (100 a-d) Nickel- und Rhodiumkomplexe nebeneinander an das übliche Diphenylphosphin-polystyrol und untersuchten in Mehrschritt-Reaktionen aufeinanderfolgend Cyclooligomerisierung und Hydrierung oder Hydroformylierung.

Neben den oben beschriebenen Übergangsmetallkomplexen am polymeren, unlöslichen Träger, sind im folgenden kurz andere Metallkomplexe (z.B. Aluminiumkomplexe) als polymerfixierte Katalysatoren vorzustellen.
Im wesentlichen soll hier nur die Fixierung schwer handhabbarer Agentien (wie z.B. Aluminiumchlorid) angesprochen werden.

D. NECKERS et al. (153 a-c) berichteten 1972 von (dem als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator bekannten) wasserfreiem $AlCl_3$, das fest an ein vernetztes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer "gebunden" sein soll, und von der Anwendung des fixierten Reagens als milder LEWIS-Säure-Katalysator. Über die Art der Bindung an das Polymer wurden keine Aussagen gemacht - die Komplexbildung ließ sich wenigstens im IR als zusätzliche Bande bei 1650 cm^{-1} bestätigen. Das reaktive Agens wird durch Schwellen des Ⓟ-$AlCl_3$-Komplexes in Lösungsmitteln gebildet. Ein Vorteil soll sein, daß das wegen seines hygroskopischen Charakters schwer zu handhabende Aluminiumchlorid durch die Polymer-Fixierung stabil wird und sogar in Wasser aufgeschlämmt werden kann.

Als typische Testreaktionen wurden Äthersynthesen aus sterisch sperrigen Alkoholen wie z.B. Dicyclo-propylcarbinol, Triphenylcarbinol u.a. gewählt. Die Ausbeuten an symmetrischen Äthern waren hoch im Vergleich zu nichtfixiertem $AlCl_3$ - außerdem entstanden keine hochmolekularen Nebenprodukte. Andere Reaktionen wie Veresterungen ($AlCl_3$ hier als LEWIS-Säure-

und Dehydratationsagens) niederer Alkohole (153 b) und Acetalbildungen aus Alkoholen und Aldehyden (153 c) mit sehr positiven Ausbeutebilanzen im Vergleich mit dem nicht fixierten Agens schlossen sich an.
Zur Erklärung der Phänomene zogen die Autoren die "site separation" durch das Polymer (s.o.) heran. Leider sind keine Versuche mit dem löslichen Agens in vergleichbarer Konzentration durchgeführt worden.

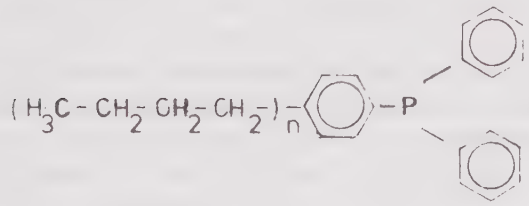
In der vorliegenden Arbeit wird noch von eigenen Versuchen mit polymergebundenem $AlCl_3$ die Rede sein.

2.2.2. Einflüsse des Polymerträgers

Über die Einflüsse des Polymerträgers auf die Reaktivität des Katalysators gibt es viele Spekulationen und nur wenig experimentell nachgeprüftes Material.

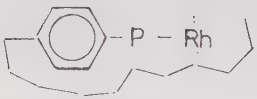
J. MANASSEN (149) wählte ein einfaches Triphenylphosphin-System mit einer variablen Alkenkette, die das Polymergerüst imitieren soll (vgl. Abb. A 4 und 5).

Abbildung A 4



n = 2,3,4,5
Modellkomplex nach (149)

Abbildung A 5



"shielding effect" [149]

Das System wurde mit $RhCl(PPh_3)_3$ äquilibriert und in der Hydrierung von Cyclohexen (Lsgm.: Benzol oder Dimethylacetamid) eingesetzt, wobei das Verhältnis Rhodium/Phosphor für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend sein sollte. In Benzol bleibt das P/Rh-Verhältnis bei Verlängerung der aliphatischen Seitenkette nahezu konstant bei 2.5, in Dimethylacetamid, jedoch geht es bei n = 3 um 0.7 (gegenüber n = 0) zurück, die Hydriergeschwindigkeit nimmt wesentlich zu. Hier wird ein Schutzeffekt der aliphatischen Seitenkette für die Nichtdimerisation zu einem katalytisch inaktiven Komplex in einem polaren Lösungsmittel angenommen.

Tatsächlich übt das Polymergerüst einen (nicht unbedingt quantifizierbaren) Einfluß auf das katalytische Zentrum aus: Als Folge wird die Reaktionsgeschwindigkeit geringfügig angehoben und die Effekte polarer Lösungsmittel ausgeglichen. Daß dies praktisch nur für lineare oder wenig "sperrige" Substrate gilt, ist logisch. Sperrige Moleküle können wegen sterischer Hinderung nicht mehr das katalytische Zentrum erreichen.

Die Zugänglichkeit der Aktivzentren für das Substrat ist speziell bei den vernetzten Polymeren eine Funktion des Lösungsmittels. Nur bei einer Schwellung des Harzes im

Lösungsmittel treten statistisch mehrere Aktivzentren an die Oberfläche und sind für Substratmoleküle zugänglich.

Eingehende Untersuchungen dieser Effekte und der Nachweis durch eine ESR-spin-label-Technik sind bei S.L. REGEN (150 a-b) zu finden.

Die kooperativen Effekte, der hyperentropische Effekt sowie der Verdünnungseffekt (zur Begünstigung intramolekularer Reaktionen) sind bereits in Abschnitt A 2.1.2. angesprochen worden.

2.2.3. Analytik

Die Analytik ist bei polymergebundenen Katalysatoren ungleich schwieriger als bei löslichen homogenen Komplexen. Die Schwierigkeiten, Reaktionsweg und -umfang bei chemischen Umsetzungen an unlöslichen Polymerträgern zu bestimmen, traten zunächst in der Solid-Phase-Peptidsynthese auf. Zahlreiche Vorschläge wie Ninyhdrin- und Fluorescamintests (28 c), ^{13}C-NMR (151 c), ^{19}F-NMR (151 a) und GC-MS-Kopplung (151 b), letztere allerdings nur über die Produktkontrolle, sind hierzu gemacht worden.
Wenn das Polymer bestimmte freie, funktionelle Gruppen, z.B. $-NH_2$, besitzt, kann man eine potentiometrische Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln durchführen (32).

Eine weitere Methode könnte die IR-Spektroskopie sein - speziell die Variante der Aufnahme von Differenzspektren (34). Leider bringt die Methode nur qualitative Aussagen. Wenigstens kann man eine Funktionalisierung des Polymers und gegebenenfalls auch nichtumgesetzte Restgruppen am Polymer feststellen. Bei den oxidationsempfindlichen, Diphenylphosphin-substituierten Polystyrolen läßt sich beispielsweise eine Phosphinoxidbildung nach längerer Lagerung nachweisen (152). Die Atomabsorptionsspektroskopie hilft bei der quantitativen

Metallbestimmung (entweder nach vorheriger Anwendung eines geeigneten Aufschlußverfahrens oder direkt in der Maßmann-Küvette).
ESR wurde benutzt, um die Beweglichkeit eines Harzes mit "spin label" (150 a) zu analysieren und den Paramagnetismus eines polymergebundenen Titanocen-Katalysators (15 a) abzuschätzen.

Ein apparativ sehr aufwendiges Verfahren setzten R.H. GRUBBS et al. (96 b) ein: Durch Röntgenstreustrahlung von einer Ionen-Mikrosonde tasteten sie Sektionen eines Rhodium-PPh_2-Polystyrolpartikels ab. Sie stellten eine gleichmäßige Verteilung der Metallkonzentration über die unlösliche Polymerpartikel fest - bei Metallunterschuß ergab sich eine ringförmige Verteilung über nur ein Drittel der Polymerpartikel.
J. CROWLEY und H. RAPOPORT (34) empfehlen darüberhinaus die Anwendung der ^{13}C-Puls-Fourier-Transform-NMR-Methode, der Raman-Spektroskopie und der ENDOR- (i.e. electron-nuclear double resonance) Spektroskopie.
Abschließend seien noch Schwierigkeiten bei analytischen Einzelbestimmungen von Phosphor am Polymer erwähnt - die Werte liegen bei Sauerstoffanwesenheit trotz mehrfacher Bestimmungen sehr unterschiedlich. Möglicherweise sind auch ungeeignete Aufschlußverfahren die Ursache. Halogene von funktionellen Polymerseitengruppen lassen sich dagegen sehr empfindlich bestimmen.
UV-Messungen sind bei polymergebundenen Katalysatoren wegen der Trägerabsorption von vorneherein hinfällig.

2.2.4. Voraussetzungen für unlösliche Polymer-Übergangsmetallkomplexe, sowie Vor- und Nachteile

Will man Katalysatoren bedürfnisgerecht "nach Maß" anfertigen, sollte man einige Voraussetzungen beachten:

1) Der Träger muß in den katalytischen Reaktionen inert sein.
2) Bei unlöslichen Trägerpolymeren ist zur Reaktion ein geeignetes Lösungsmittel vorzusehen, in dem das Polymer schwillt.
3) Die Temperaturstabilität sollte gewährleistet sein; ggf. ist eine Druckstabilität des Trägers miteinzukalkulieren.
4) Der Übergangsmetallkomplex am polymeren Träger muß durch Ligandenaustausch darstellbar sein. Darüberhinaus muß er zur Substratbindung befähigt bzw. zur Bildung der aktivierten Species geeignet sein.

Im folgenden sollen nun einige Vorteile der unlöslichen Polymer-Metallkomplex-Katalysatoren aufgezeigt werden (vgl. auch die einschlägigen Übersichtsartikel, z.B. (5, 33, 34, 39, 40, 94, 98, 101, 102, 103, 104, 147):

1) Leichtere Handhabbarkeit: Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsmedium bzw. vom Produkt durch Filtration.
2) Als Folge von 1) die Möglichkeit des "recycling".
3) Polymergebundene Metallkomplexe sind weniger empfindlich gegenüber Verunreinigungen bzw. Katalysatorgiften.
4) Die Anwesenheit eines polymeren Trägers kann in einigen Fällen erst die Bildung der katalytisch aktiven Species ermöglichen (z.B. im Falle des Titanocendichlorid).
5) Zusätzliche Selektivität läßt sich u.U. durch sterische Hinderung und/oder durch den polaren Charakter des polymeren Substrats gewinnen.
6) In einigen wenigen Fällen wirkt der polymere Träger durch seine Struktur in Verbindung mit dem Übergangsmetallkomplex stereoselektiv.

Leider gibt es auch den einen oder anderen, nicht übersehbaren Nachteil:

1) Die Herstellung der polymergebundenen Katalysatoren ist aufwendig und zeitraubend.

2) Sehr viele Übergangsmetallkomplexe sind oxidationsempfindlich und/oder hygroskopisch. Durch kovalente Bindung an das Polymer verlieren sie diese Eigenschaften in den wenigsten Fällen.
3) Die bereits oben diskutierten analytischen Probleme lassen zwar qualitative, aber nicht unbedingt quantitative Aussagen zu. Die polymergebundenen Metallkomplexe sind schwer auf ihre Äquivalenz und Einheitlichkeit zu prüfen.
4) Nebenreaktionen können auftreten, ohne daß diese vorherzusehen gewesen wären (multifunktionale Bindung des Agens an das Polymer, interpolymere Reaktionen, Quervernetzungen etc.)
5) Die Metall-Ligand-Bindungen können Reaktionen mit radikalischen Initiatoren eingehen, die von der Polymerisation des Trägers übriggeblieben sind. Selbst bei der Funktionalisierung des Polymergerüstes bleiben trotz intensiven Auswaschens Fremdkatalysatoren adsorptiv gebunden (z.B. $SnCl_4$ nach der Chlormethylierung von Polystyrol).
6) Unter Umständen können Phosphin-Metallkomplexe am Polymer quaternisieren. Die hierbei entstehenden Phosphoniumsalze haben meist jedoch nur eine geringe katalytische Aktivität.
7) Thermostabile ($> 200°$ C) und druck- bzw. verformungsstabile (für Drucke >200 bar) Polymere sind noch wenig erhältlich.

3. Abgrenzung der Katalysekonzepte und der für Polymermetallkomplexe relevanten Methodik

Betrachtet man die bekannten Katalysatoren nach ihrem jeweils vorliegenden Aggregatszustand, so lassen sich vier Hauptgruppen unterscheiden:

Homogene, niedermolekulare Katalysatoren	Lösliche, polymergebundene Katalysatoren	Heterogene, an unlösliche Polymere gebundene Katalysatoren	Heterogene, auf anorganischen Trägermaterialien aufgebrachte Katalysatoren

Neben den verschiedenen Aggregatszuständen unterscheiden sich die Katalysatorgruppen in der Art der eingegangenen Bindung: das Spektrum reicht von kovalenter Bindung bei den löslichen, polymergebundenen Katalysatoren bis zur adsorptiven Bindung bei den heterogenen Katalysatoren auf anorganischer Basis.

Geht man gedanklich einen Schritt weiter und vergleicht das kinetische Verhalten der Aktivzentren einer jeden, oben angeführten Katalysatorgruppe, so sind erhebliche Unterschiede festzustellen.

Hier soll zunächst der Begriff der "kinetischen Äquivalenz" eingeführt werden: Die katalytischen Aktivzentren zeigen (in Abhängigkeit des Aggregatzustandes der Katalysatoren) ein gleiches (= "äquivalentes") oder ungleiches (= "nicht äquivalentes") kinetisches Verhalten untereinander. Das kinetische Verhalten setzt sich aus der Reaktivität (Substratbindung und Produktbildung) und der Reaktionsgeschwindigkeit zusammen.

Im folgenden Übersichtsschema (vgl. Tabelle A 1) wird versucht, die Unterschiede in der Kinetik der Aktivzentren den verschiedenen Katalysatorgruppen zuzuordnen:

Tabelle A 1:

Aggregatszustand	Homogene niedermolekulare Katalysatoren	Lösliche, polymergebundene Katalysatoren Schutzkolloid-Komplexe	Heterogenisierte, unlösliche, polymergebundene Katalysatoren	Heterogene Katalysatoren auf anorgan. Trägern	
Kinetik	Aktivzentren kinet. äquivalent	Aktivzentren kinet. äquivalent	Aktivzentren kinet. nicht äquivalent	Aktivzentren kinet. nicht äquivalent	kinet. "Pseudo-äquivalenz"
Trägermaterial	keine	a) mono- und bifunkt. lösl. Polymere (PEG) b) unvernetzte polyfunktionelle Polymere (lösl. Polystyrol)	Vernetzte lösliche und unlösliche Polymere	Träger = anorgan. Basismaterialien	Metallkomplexe mit Gitterfehlstellen anorg. Träger
Bezug Aktivzentrum	--	keine starre Konformation	durch rigide Konformation verschied. Zugänglichkeit (Diffusion)	verschiedene Zugänglichkeit	
Beispiele aus der Biochemie	Coenzyme	Enzyme	keine		Membrangebundene Enzyme

Nachweise bzw. Beispiele der kinetischen Äquivalenz bei löslichen bifunktionellen Polymeren in Verbindung mit der LPM-Peptidsynthese und mit synthetischen Hämpolymeren finden sich z.B. bei E. BAYER et al. (27 b, 204).
In dieser Arbeit soll u.a. dieser Nachweis für polymergebundene Übergangsmetallkomplexe an löslichen bzw. unlöslichen Polystyrolen, stellvertretend für polyfunktionelle Polymere, erbracht werden (vgl. Abschnitt B 5.).

Der nicht genau abgrenzbare Zwischenbereich bei den polymergebundenen, löslichen, unvernetzten wie auch vernetzten Katalysatoren ist den Aktivzentren vorbehalten, die aufgrund aller möglichen Zwischenstufen von rigiden bis nicht rigiden Polymerkonformationen weniger frei bzw. frei zugänglich sind.

Haben wir oben kurz die Katalysekonzepte untereinander abgegrenzt, so wollen wir im folgenden die für Polymermetallkomplexe relevante Methodik, sowie deren Vor- und Nachteile in einem Schema (vgl. Tab. A 2) gegenüberstellen.

Tabelle A 2:

Methodik Vor- und Nachteile	LPM LP-Homogenkatalyse	SPM SP-Heterogenkatalyse
Einsatz von Trägermaterialien	lösliche, unvernetzte, mono-,bis-,poly-funktionelle Polymere	unlösliche, vernetzte, polyfunktionelle Polymere
Reaktionsführung	homogen	heterogen
Abtrennung	Ultrafiltration Fällung Gelchromatographie	Filtration Zentrifugation
Reinigung	möglich, z.B. durch Ultrafiltration	schwierig, z.B. durch Auswaschen
Analytik	möglich	komplex und schwierig
Reaktionsbedingungen	übersichtlich und eng begrenzt reproduzierbar	unübersichtlich nicht immer reproduzierbar
Mechan.Stabilität der Polymere	nicht erforderlich	erforderlich
Aktivzentren	ungehindertzugänglich kinetisch äquivalent	Zugänglichkeit abhängig von a) Vernetzungsgrad b) Lösungsmittel c) Schwellung d) Rigidität der polym.Matrix
Nebenfunktionen der Trägerpolymere	Solubilisierung und Stabilisierung	kinetisch nicht äquivalent Stabilisierung
Weitere Vorteile	einfache Recyclisierbarkeit,kooperative Effekte	Trennung reaktiver Molekülspecies Nachbarschaftseffekte

Sowohl die Methodik, als auch die Vor- und Nachteile der LP-Homogenkatalyse werden im folgenden Teil B, der Durchführung, anhand einer Reihe von Polymermetallkomplexen näher untersucht.

B. DURCHFÜHRUNG

1. Problemstellung

Unter Anwendung der Liquid-Phase-Methode (6-9) und Ausnutzung ihrer Vorteile (vgl. Schema in Abschnitt A 3.), insbesondere des Arbeitens in homogener Lösung, sollen

a) die Fixierung von Aluminiumchlorid als Beispiel für ein polymerstabilisiertes Reagens
b) eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen, die kovalent an lösliche Polystyrolderivate gebunden sind, als Beispiele für polymergebundene Katalysatoren

untersucht werden.

Insbesondere soll die Eignung der polymergebundenen Übergangsmetallkomplexe für diskontinuierliche und kontinuierliche Hydrierungen festgestellt werden. Daneben sind Reaktivität und Selektivität der Katalysatoren, sowie die Verfahrensmethodik zu untersuchen.

Im Vergleich mit Übergangsmetallkomplexen in synthetischen polymeren Schutzkolloiden, sowie mit den entsprechenden, an unlöslichen Polymerträgern fixierten Komplexen sollten sich Aussagen zur kinetischen Äquivalenz der katalytischen Aktivzentren machen lassen.

2. Liquid-Phase-Methode

2.1. Allgemeines zur LPM

Im Gegensatz zur Solid-Phase-Methode, die zur Darstellung von Peptiden, Oligonucleotiden, Oligosacchariden und zur Immobilisierung von Reagentien und Katalysatoren (vgl. Abschnitt A 2.1.2. und 2.2.) herangezogen wurde, arbeitet das Liquid-Phase-Verfahren (6, 9) mit löslichen polymeren Trägern. Ein wesentlicher Vorzug der LPM besteht, daß alle Syntheseoperationen und Katalysen in homogener Phase durchgeführt werden können.

Hierdurch ist, unabhängig von Lösungsmitteln, weitgehend die kinetische Äquivalenz der Aktivzentren gewährleistet. Das Prinzip der LPM umfaßt drei Elemente (7, 8):

a) Das Peptid bzw. Nucleotid oder der Metallkomplex wird während der Synthese oder Katalyse an einen polymeren, löslichen Träger fixiert ("liquid phase").
b) Die Kupplung der jeweiligen Komponenten wird mit überschüssigen Reagenzien homogen durchgeführt.
c) Die überschüssigen Komponenten lassen sich in homogener Phase leicht entfernen - hierbei hat sich die Membranfiltration bewährt.

Wird nach der LPM ein Biopolymer synthetisiert, so läßt sich die Methode flexibel auf die Erfordernisse des jeweiligen Syntheseproblems anpassen:

a) Das Oligopeptid, -nucleotid oder -nucleotidpeptid wird (analog der SPM) stufenweise aufgebaut.
b) In jeder Stufe wird der Umsatz der Kupplung analytisch kontrolliert.
c) Bei nicht quantitativem Umsatz wird das Syntheseprodukt isoliert und eine Zwischenreinigung vorgenommen (analog klass. Verfahren).
d) Die stufenweise Synthese wird fortgesetzt oder durch Fragment- respec. Blockkondensation weitergeführt.

Ein weiterer Vorteil der LPM bei Biopolymer-Synthesen liegt in der Zeit- und Arbeitsaufwandersparnis. Während die klassische Methode nicht ohne zeitraubende Trennungen auskommt, bereiten die vielfältigen Waschvorgänge im Verlauf der SPM reichlich Mühe.

Die Anwendung der LPM für Biopolymersynthesen fand im Arbeitskreis E. BAYER in zahlreichen Publikationen (6 - 9), (28 - 32, 156) ihren Niederschlag.

Auch für polymere Chelatbildner zur Anreicherung von Metallionen (76 - 78, 157) und für multifunktionelle polymere Träger (148 a,b) wurde die Liquid-Phase-Methode angewandt.

Nicht mehr unbedingt wasserlösliche, dafür aber in verschiedenen Lösungsmitteln lösliche Polymere führten E. BAYER und V. SCHURIG (147, 159 - 160) als Träger homogener Übergangsmetallkomplexe ein. Mit diesen nach einer modifizierten Liquid-Phase-Technik dargestellten Metallkomplexen werden eine Reihe verschiedener Katalysen in homogener, flüssiger Phase bewerkstelligt.

Die Abtrennungsmethoden der Liquid-Phase-Homogen-Katalyse entsprechen prinzipiell denjenigen der LPM-Biopolymer-Synthese:

I Durch Membranfiltration können
- a) überschüssige Reagentien aus der Funktionalisierung des Polymers
- b) überschüssiger Metallkomplex nach dem Äquilibrieren des Komplexes mit dem Polymer
- c) Reaktionsprodukte aus dem Ligandenaustausch Metallkomplex-Polymer
- d) niedermolekulare Produkte aus einer dis- bzw. kontinuierlichen Katalyse
- e) Verunreinigungen des Polymers

abgetrennt werden.

Ebenso lassen sich a) - d) auch durch

II Fällung oder durch
III Gelchromatographie abtrennen.

In der LP-Homogenkatalyse hat also der lösliche, makromolekulare Ligand dieselbe Funktion wie bei LPM-Biopolymer-Synthese: Er soll in homogener Phase quantitative Abtrennungen niedermolekularer Bestandteile ermöglichen. Darüberhinaus hat das Trägerpolymer in der Biopolymer-Synthese noch eine zweite Aufgabe: Es solubilisiert die wachsende Biopolymerkette und

ermöglicht damit homogene Kupplungsreaktionen mit hoher Ausbeute.
Dieser Polymereffekt wird durch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten [z.B. bei der Peptidkupplung (27 b)] und höhere Selektivitäten [z.B. bei den synthetischen Häm-Modellen (204)] erzielt.

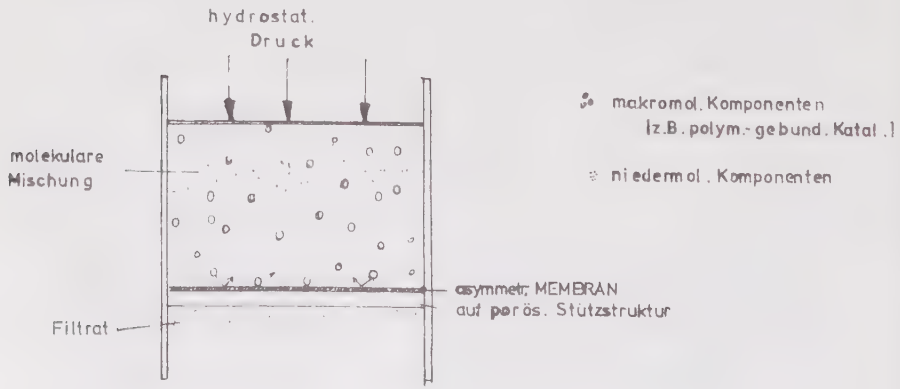
Bei der Liquid-Phase-Katalyse dagegen hat das Trägerpolymer, neben der solubilisierenden Wirkung, möglicherweise eine Schutz- und Stabilisierungsfunktion für den mitunter sehr labilen homogenen Übergangsmetallkomplex.
Diese Schutzfunktion gestattet in der Folge eine homogene Katalyse mit all ihren Vorteilen gegenüber der heterogenen (vgl. Abschnitte A 1 und 3) und erlaubt zudem einen entscheidenden Nachteil der niedermolekularen homogenen Katalyse auszuschalten, nämlich die dort nur schwer durchführbare Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukt.
Daneben entfällt die bei der niedermolekularen Katalyse aufwendige Aufarbeitung des Katalysators. Die an makromolekulare Liganden kovalent gebundenen Metallkomplexe sind ohne Aufarbeitung recyclisierbar. Damit läßt sich die homogene Katalyse im kontinuierlichen Verfahren ausnützen, was bisher den heterogenen Katalysatoren vorbehalten war.
Effekte, wie die räumliche Trennung der Aktivzentren und eine mögliche Selektivitätsbeeinflussung durch die Konformation des polymeren Trägers, unterstreichen die Vorteile des Liquid-Phase-Konzepts für Katalysatoren.
Bei heterogenen Trägern (neben den Standardträgern mineralischer Natur zählen hier auch vernetzte Polymere, die in der SPM verwendet werden, hinzu), sind die Aktivzentren nicht mehr äquivalent - die Zugänglichkeit am geschwollenen Polymer für die reagierende Species ändert sich in Abhängigkeit des eingesetzten Lösungsmittels (aufgrund von Konformationsänderungen). Bei löslichen, unvernetzten Trägern in der homogenen Phase sind die Aktivzentren des Katalysators kinetisch gleichwertig

und letztere sind auch gleichermaßen für die reaktive Species zugänglich.

2.2. Membranfiltration

Es wurde gefunden, daß die Membranfiltration innerhalb der LP-Homogenkatalyse die Methode der Wahl ist.
Zu den Membrantrennverfahren zählt die umgekehrte Osmose, die Ultrafiltration, die Dialyse, die Elektro- und Piezodialyse und die Gastrennung. Hier stehen nur die beiden erstgenannten Verfahren zur Diskussion. Ihnen liegt folgendes einfache Prinzip zugrunde:
Ein Stoffgemisch wird durch Konvektion an die Oberfläche einer Membran gebracht. Ein Teil der Komponenten durchdringt die Membran z.B. mittels hydrostatischen Drucks, während ein anderer Teil von der Membran mehr oder minder vollständig zurückgehalten wird. Hierbei wird nicht allein nach Teilchengröße "sortiert", sondern es tragen zur Trennung auch andere Eigenschaften der Gemisch-Komponenten und deren Wechselspiel mit der Membran bei (162 a).

Abb. B 1:



Prinzip MEMBRANFILTRATION

Terminologisch kann man die zur Zeit bedeutendsten Teilbereiche der Membranfiltration folgendermaßen unterscheiden:

Bei der umgekehrten Osmose werden Mischungen relativ kleiner Moleküle in Lösung (z.B. Salz- oder Zuckerlösungen) mit einem merklichen osmotischen Druck, der gegenüber dem angelegten hydrostatischen Druck nicht mehr zu vernachlässigen ist, voneinander getrennt.
Handelt es sich jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit, bei den zu trennenden Stoffen um makromolekulare Lösungen oder Biopolymere, bei denen die gelösten Komponenten ein Molekulargewicht von ca. 10 000 und mehr besitzen, spricht man von Ultrafiltration. Hier ist der osmotische Druck vernachlässigbar gering gegenüber dem angewandten hydrostatischen Druck.

In der Ultrafiltration haben sich speziell asymmetrische Porenmenbranen bewährt (162 c).

Die asymmetrischen Membranen bestehen aus einer porösen Unterstruktur mit reiner Stützfunktion und einer extrem dünnen Haut von 0,2 bis 1,0 µm Dicke an der Oberfläche - letztere ist die eigentlich wirksame Membran. Gegenüber symmetrischen Membranen vergleichbarer Dicke zeichnen sich asymmetrische Membranen durch eine hohe Filtrationsstromdichte (= hoher Fluß), durch eine langzeitlich konstante Filtrationsleistung, geringer Verstopfungstendenz an der Oberfläche (kleiner Porenradius!) und eine hohe mechanische Stabilität aus.
Die beim "Einwaschen" und "Auswaschen" eines molekularen Gemisches auftretenden Konzentrationsverschiebungen im Arbeitsgefäß (und Ultrafiltrat) entstehenden Konzentrationsverschiebungen werden durch folgende Gleichung beschrieben:

Gleichung B 1:

$$\ln \frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o}$$

C_o = Anfangskonzentration
C_f = Konzentration in Zelle und Ultrafiltrat nach Durchgang der Waschflüssigkeit
V_f = Volumen der Waschflüssigkeit
V_o = Anfangsvolumen in der Zelle

Diese Gleichung gilt nur für niedermolekulare Bestandteile, die mit ihrer Molekülgröße genügend weit vom Retentionsbereich der Membran entfernt sind.

Als Ultrafiltrationsmembranen der beschriebenen Art wurden in der vorliegenden Arbeit Handels- und Entwicklungsprodukte des Forschungsinstituts Berghof, Tübingen, eingesetzt, sofern in organischen Lösungsmitteln gearbeitet worden war (zur Herstellung, zum Bildungsmechanismus etc. vgl. 162 b, 163). Chemisch handelt es sich um aromatische Polyamidmembranfolien (auf der Basis "NOMEX", ® du Pont) bzw. um Polyimidolien. Diese Membranen sind nach geeigneter Konditionierung lösungsmittelstabil - eine sehr wichtige Eigenschaft, die bei Membranen anderer Hersteller (z.B. Amicon oder Rhône-Poulenc, chimie-fine) nicht zu finden war.

In Anbetracht der eingesetzten Polymerträger vom Molekulargewicht 34.000 bzw. 107.000 wurden Membranen mit der Ausschlußgrenze 10.000 verwendet. Die Molekulargewichtsdifferenz zwischen den abzutrennenden niedermolekularen Bestandteilen (mit MG von ca. 100 - 1000) und dem als Retendat verbleibenden Polymerträger plus Metallkomplex (ca. 40 000 bzw. 120 000) betrug 1 : 40(0) bzw. 1 : 120(0). Ein solcher "Sicherheitsfaktor" ist bei den verwendeten linearen Polymeren erwünscht, um bei den niemals scharfen Retentionsgrenzen der Membranen

Verluste an polymergebundenem Katalysator zu vermeiden.

Die Berghof-Polyamidmembranen (Typ BM 100; Ø 76 mm) wurden zur Erzielung der Lösungsmittelstabilität konditioniert und auf ein bestimmtes Lösungsmittel eingestimmt. Die Konditionierung wurde in folgender Reihenfolge durchgeführt (107):

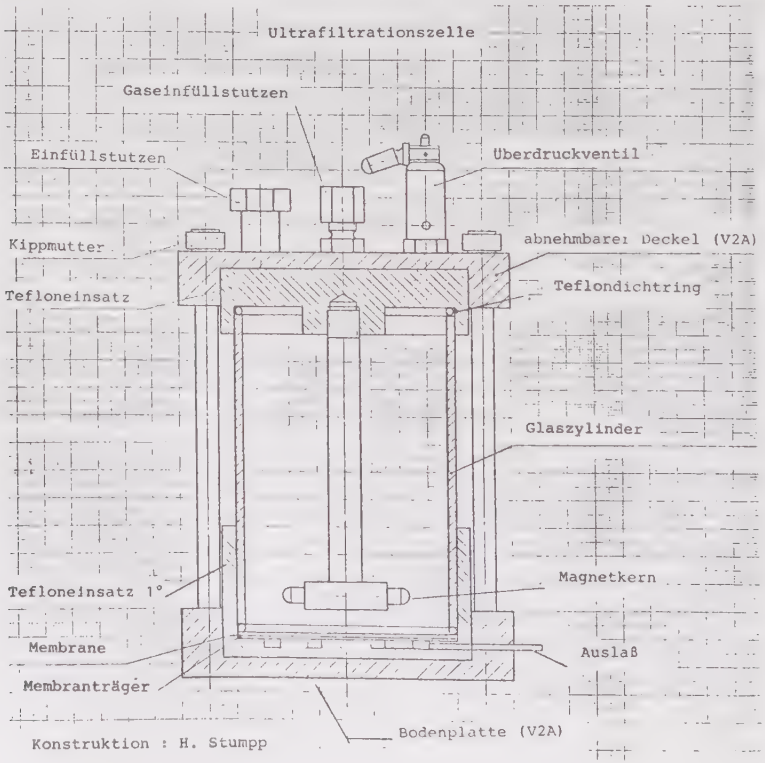
1) 2 h in fließendem, entionisiertem Wasser
2) je 2 h in a) 30/70 Aceton/H_2O (v/v)
   b) 70/30 Aceton/H_2O (v/v)
   c) 100 Aceton (+ Molekularsieb 4 Å)
   d) 70/30 Aceton/Benzol (v/v)
   e) 100 Benzol (+ Molekularsieb 4 Å)
3) Umstimmen auf ein bestimmtes Lösungsmittel, z.B. Dioxan
   je 2 h in a) 70/30 Benzol/Dioxan (v/v)
   b) 30/70 Benzol/Dioxan (v/v)
   c) 100 Dioxan (+ Molekularsieb 4 Å)

Bei all diesen Vorgängen wurde darauf geachtet, daß die Membranen zu jeder Zeit vom Lösungsmittel benetzt sind - Austrocknung führt zur irreversiblen Schrumpfung der Membranfolie.
Es wurden auch Berghof-Polyimidmembranen, die bereits Dioxan konditioniert waren, getestet. Sie zeichnen sich durch eine höhere Durchflußrate (= 15-25 ml/h für Dioxan bei 2 - 4 bar) aus - haben aber im Vergleich zur Polyamidmembran eine geringere mechanische und zeitliche Belastbarkeit. Die ungefähre "Lebenschance" einer Membran liegt, sofern die Oberfläche nicht durch sedimentierende Kolloidpartikel verstopft wird, bei ca. 3 - 6 Wochen (Dauerbetrieb).
Die Erfahrungen mit Rhône-Poulenc IRIS Nr. 3042 - Membranen (108) waren trotz hoher mechanischer Belastbarkeit und geringen Verstopfungstendenzen ungünstig: Obwohl sehr gewissenhaft nach den obigen Angaben konditioniert worden war, schwoll die synthetische Matrix in organischen Lösungsmitteln derart, daß der Membranfilm sich teilweise löste. Wenn das nicht der Fall

war, so ergaben sich hohe Polymer-Katalysatorverluste trotz einer Retentionsgrenze von 20 000. Es ist anzunehmen, daß durch die Schwellung der Membranfolie die asymmetrischen Poren relativ weit wurden, so daß lineare Polymermoleküle vergleichsweise leicht passieren konnten, wie sich auch aus der hohen Durchflußrate (70 - 100 ml/h bei 2 - 3 bar) schließen läßt.

Die Ultrafiltration wird in speziell konstruierten Zellen durchgeführt. Da Lösungsmittel die üblichen Materialien wie Plexiglas ® und Gummi (nur geeignet für UF mit Wasser) zerstören, mußte auf Edelstahl, Teflon und Glas zurückgegriffen werden (siehe unten Abbildung B 2).

Abbildung B 2:



Wird ein Produkt lediglich gereinigt, genügt in diesem Fall ein diskontinuierliches Ultrafiltrieren ohne Vorratsgefäß. Man muß in diesem Fall unter fliess. N_2 mehrmals Lösungsmittel nachfüllen.
Will man aber beispielsweise die Ultrafiltrationszelle als Reaktionsgefäß für die kontinuierliche Hydrierung verwenden (s.u. Abschnitt 4.9.), muß zwischen Wasserstoff-Flasche und UF-Zelle ein Edelstahlvorratsgefäß geschaltet und ein Regelventil (Zwei- bzw. Dreiwegehahn) vorgesehen werden.

Ultrafiltrationen mit Wasser als Lösungsmittel wurden in Plexiglas®-UF-Zellen mit AMICON UM- oder BERGHOF BM-Membranen in üblicher Weise durchgeführt.
Die Ultrafiltration stellt ein sehr elegantes Verfahren zur Abtrennung niedermolekularer Bestandteile aus makromolekularen Lösungen dar.
Beim gegenwärtigen Stand der Technik müssen jedoch bei der Anwendung lösungsmittelbeständiger Membranen noch einige Nachteile in Kauf genommen werden, die durch die Weiterentwicklung der Membranen auf längere Sicht allerdings keine Rolle mehr spielen dürften:

a) Zeitfaktor

Infolge der noch geringen Durchflußrate (30 - 80 ml/h bei 1 - 3 bar; batchweise verschieden!) der lösungsmittelstabilen Membranen, trotz starken Rührens (zur Vermeidung von Deckschichten auf der Membranoberfläche) und Drucken bis max. 4 bar, dauert ein UF-Reinigungsschritt 8 bis 15 Stunden.
Die technische Entwicklung lösungsmittelstabiler Hohlfaserbündelmodule ist, im Gegensatz zu den in Wasser anwendbaren Membranen und Modulen, noch nicht abgeschlossen.

b) Kostenfaktor

Die Membranfolien sind zeitlich begrenzt einsetzbar. Konditionieren und Auswechseln der Membranen sind Zeit- und damit kostenaufwendig.

3. Versuche zur Fixierung von Aluminiumchlorid an Polyäthylenglykol, Polystyrol und andere Polymere

3.1. Darstellung von polymer-geschütztem Aluminiumchlorid

Angeregt durch Versuche von D. NECKERS et al. (vgl. oben Abschnitte A 2.3., sowie 153, 154) sollte das hygroskopische, schwierig zu handhabende Aluminiumchlorid in eine polymergebundene Form gebracht werden, die a priori die erwähnten Nachteile ausschließt und gegebenenfalls Vorteile, z.B. in der Selektivität einer Säure-Base-Katalyse, mitbringt. Auch die Anwendung des Ⓟ -$AlCl_3$-Komplexes in der FRIEDEL-CRAFTS-Katalyse sollte getestet werden. M. KUTUBUDDIN (16) aus dem Arbeitskreis E. BAYER konnte nachweisen, daß an Polyäthylenglykol (= PEG) gebundenes Titan-(IV)-chlorid sich zur homogenen Polymerisation von Äthylen eignet.
So lag es nahe, als Träger für Aluminiumchlorid zunächst PEG auszuwählen.

PEG hat zwar den Nachteil einer geringen Beladbarkeit aufgrund der zwei endständigen reaktiven OH-Gruppen, aber die Löslichkeitseigenschaften in Wasser und in einigen organischen Lösungsmitteln (wie Dioxan, Methylenchlorid, Acetonitril) und sehr variable Ausgangsmolekulargewichte (500 - 20 000) bieten eine Reihe von Variationsmöglichkeiten.

Bei der Darstellung der PEG-Aluminiumchloridkomplexe (vgl. C 2.5.a) zeigte es sich bald, daß das System PEG-$AlCl_3$ sehr empfindlich gegenüber Wasser ist. In der Folge wurden daher wasserfreie, über Stickstoff destillierte Lösungsmittel, sowie mehrfach umgefälltes und scharf getrocknetes PEG (MG 5 000 und 10 000) eingesetzt.
Die synthetisierten PEG-$AlCl_3$-Komplexe sind in Tabelle C 8 zusammengefaßt.
Das Ultrafiltrat des PEG-$AlCl_3$-Komplex zeigte noch nach 3000 ml Durchflußvolumen Al^{3+} (qualitat. Testreaktion mit

Aluminium) und ca. ein Fünftel des Polymers waren nicht retendiert worden, wohl in Folge einer teilweisen Fragmentierung des Polyäthylenglykols.
Im Retendat allerdings ließ sich durch Atomabsorption 0.01 - 0.015 mM Aluminium (max. Beladung wäre 0.02 mM) nachweisen.
In einer Vielzahl von Einzelversuchen wurden die Reaktionsbedingungen, die Lösungsmittel und Polymerträger (PEG's mit verschiedenen Molekulargewichten) variiert, ohne daß wesentlich andere Ergebnisse erzielt werden konnten.
Die Beladungen verschiedener Polymere waren nur schwer reproduzierbar, andere Träger wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure und Polyvinylamin erbrachten zwar höhere Beladungen an Aluminium, wurden aber meist zu sehr vernetzt und damit unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Selbst die Darstellung von Polystyrol-gebundenem Aluminiumchlorid in Analogie zur SPM-Version nach D. NECKERS (153 a-c) schlug fehl, da mit $AlCl_3$ ein teilweiser Abbau der Polystyrolketten auftrat und außerdem vernetzte, unlösliche Produkte ausfielen.

Um später einen Vergleich zur SPM-Fixierung nach D. NECKERS für die Katalyse zu haben, wurde das Agens in einem ca. zu 2 % vernetztem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (Biobeads SX 1) eingebettet (Nachweis im IR zusätzliche Bande bei 1650 cm^{-1}).

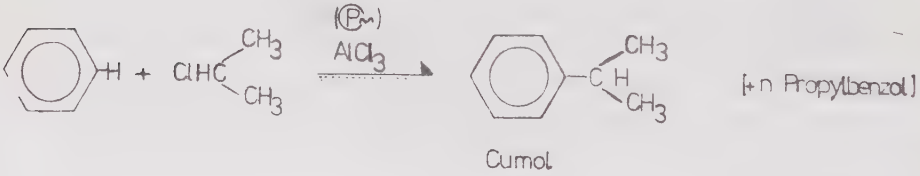
3.2. Katalysen mit polymergebundenem Aluminiumchlorid

a) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung

FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen sind als Standard-Verfahren der technischen Chemie - trotz nachteiliger Nebenreaktionen und meist einer Anzahl unerwünschter Isomere - bekannt. Im allgemeinen sind für alle FRIEDEL-CRAFTS-Katalysen Kokatalysatoren (z.B. BRØNSTEDT-Säuren oder kationogene Substanzen) erforderlich.

Für den hier betrachteten Testfall, der Umsetzung von Benzol mit Isopropylchlorid in Gegenwart des FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, gilt folgender Reaktionsmechanismus: Aufgrund der Wechselwirkung des Katalysators mit dem Reagens entsteht ein positiv polarisierter π-Komplex, der sich zu einem Carbenium-Ion (i.d. Fall sogar zu einem sekundären Carbenium-Ion) stabilisiert und als Elektrophil mit dem ungesättigten System (in diesem Fall: Benzol) reagiert.

Gleichung B 2:



Cumol

Die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol mit Isopropylchlorid wurde, sofern $AlCl_3$-beladene Polymere eingesetzt worden waren, im Gegensatz zur niedermolekularen Katalyse bei 40° C durchgeführt. Die experimentelle Durchführung mit den verschiedenen Aufarbeitungsmethoden ist in Abschnitt C 2.5.d, und die GC-Analytik in Abschnitt C 2.5.f, beschrieben.

Die Ergebnisse der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung sind in Tabelle B 1 zusammengefaßt:

Tabelle B 1:

Katalysator	Al-Konz. in Mol/l	Verhältnis Substrat / Katalysator	Produktverteilung	Bemerkungen
sublim.$AlCl_3$	1.25×10^{-2}	8	85% Cumol 12% n-Propylbenzol	homog.
$PEG_{10} \times AlCl_3$	4.8×10^{-4}	200	15% Cumol 5% n-Propylbenzol 80% unumgesetzt	homog.
$PEG_5 \times AlCl_3$	2.6×10^{-4}	380	5% Cumol 1% n-Propylbenzol 93% unumgesetzt	homog.
$PVA_{72} \times AlCl_3$	1.52×10^{-3}	66	11% Cumol 1% Propylbenzol 86% unumgesetzt	teilweise inhomogen
Ⓟ$_{34}$ lösl. $\times AlCl_3$	2.1×10^{-4}	470	5% Cumol 94% unumgesetzt	teilweise inhomogen
Ⓟ$_{SX1} \times AlCl_3$	7.6×10^{-4}	130	3% Cumol 2% n-Propylbenzol 93% unumgesetzt	heterogen

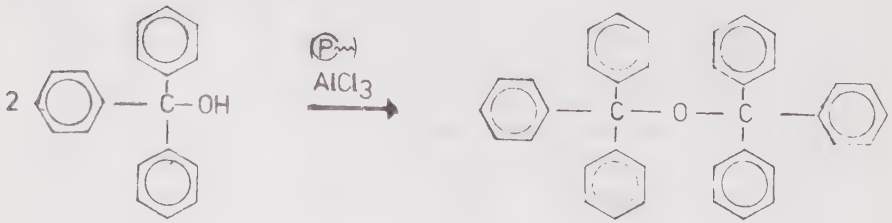
Wie aus der Tabelle B 1 zu entnehmen ist, verläuft die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung unter den gewählten Temperaturbedingungen mit den polymergebundenen Aluminiumchloriden im Vergleich zum niedermolekularen $AlCl_3$ relativ unbefriedigend. Temperaturen unter 20° C, wie sie für die Alkylierung normal sind, lassen mit den polymergebundenen Katalysatoren keine Reaktion zu. Auf der anderen Seite führen bereits Temperaturen über 50° C zu heterogenen Gemischen (Klumpenbildung bei PEG, flockige Ausfällung bei PVA), sodaß eine Optimierung der Katalyse nur im Bereich zwischen 30° und 40° C möglich war. Betrachtet man die Al-Konzentration im Ansatz, so läßt sich keine Abhängigkeit von der Produktbildung und -zusammensetzung feststellen.

Die schlechten Ausbeuten an gewünschtem Produkt sind offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das Aluminiumchlorid nicht in einer, für die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung erforderlichen reaktiven Form vorliegt. Hierbei ist es unentschieden, ob die Polymere aufgrund eines Immobilisierungseffektes verantwortlich sind oder ob das Aluminiumchlorid keinen π-Komplex auszubilden vermag. Sicher jedoch ist die teilweise inhomogene Reaktionsführung als eine Ursache zu nennen.

b) Ätherbildung aus sterisch behinderten Alkoholen

Die von sterisch gehinderten Alkoholen ausgehende Äthersynthese gehört zur allgemeinen Säure-Base-Katalyse. Aluminiumchlorid fungiert als milder LEWIS-Säure-Katalysator hier auch dehydratisierend.

Testreaktion - Gleichung B 3:



Die Testreaktion wurde hauptsächlich aus Vergleichsgründen zu den Arbeiten von D. NECKERS et al. (153 a) gewählt.

Die Versuchsbedingungen wurden nach (153 a) modifiziert. Da PEG sich nicht in abs. Äthanol löst, wurde Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Lineares Polystyrol, beladen mit $AlCl_3$, wird mit EtOH ausgefällt - andere Lösungsmittel jedoch kamen wegen der Unlöslichkeit des Substrats nicht in Frage, sodaß in diesem Fall nur eine heterogene Reaktionsführung möglich gewesen war.
Die experimentelle Durchführung der allgemeinen Säure-Base-Katalyse ist in Abschnitt C 2.5. e, beschrieben.

Die Ergebnisse zur Ätherbildung aus sterisch behinderten Alkoholen sind in Tabelle B 2 zusammengefaßt.

Tabelle B 2:

Katalysator	Al-Konz. in Mol/l	Verhältnis Substrat / Katalysator	Produktausbeute Bis(triphenylmethyl)äther	Bemerkungen
sublim. $AlCl_3$	3.3×10^{-3}	12	25 %	homogen
$PEG_{10} \times AlCl_3$	1.4×10^{-4}	285	27 %	homogen
Ⓟ$_{34\ lösl.} \times AlCl_3$	6.3×10^{-4}	63	15 %	z.T. inhomogen
Ⓟ$_{SX\ 1} \times AlCl_3$	1.26×10^{-3}	31	47 %	heterogen
z.Vgl. (153 a)				
Ⓟ$_{unlösl.} \times AlCl_3$	2.3×10^{-3}	17	83 %	heterogen

Auch hier überzeugten die Produktausbeuten, die mit den polymergebundenen Aluminiumchloridkomplexen erzielt werden konnten, nicht, zumal sich die Ergebnisse nur schwer reproduzieren ließen. Im Vergleich zu dem niedermolekularen Agens kann man bei dem Aluminiumchloridkomplex, der an unlösliches, vernetztes

Polystyrol gebunden ist, von einer gewissen Selektivität (im Rahmen der getesteten Reaktion) sprechen. Dieses Ergebnis bestätigt den Trend zur Eignung heterogenisierter Agentien (an unlöslichen Trägern), wenngleich auch die Resultate NECKERS' nicht erreicht werden konnten.
Betrachtet man das Verhältnis Substrat/Katalysator, schneidet lösliches PEG_{10} x $AlCl_3$ gut ab, obwohl die Produktausbeute im Vergleich zum niedermolekularen Agens unbefriedigend ist.

4. Polymer-Übergangsmetallkomplexe

In diesem Abschnitt sollen, neben methodischen Details hinsichtlich Herstellung, Verarbeitung und Einsatz der polymergebundenen Katalysatoren, die Hydrierung, sowie Reaktivität und Selektivität der Polymer-Übergangsmetallkomplexe abgehandelt werden.

4.1. Darstellung der Trägerpolymere

Mit wenigen Ausnahmen wurden Polystyrol und seine Derivate als Trägerpolymer eingesetzt.

Die Gründe hierfür ergaben sich aus einer Reihe von Tatsachen:
1) Aus Anwendungen in der Solid-Phase-Methode lagen viele grundsätzliche Erfahrungen mit verschiedenen Polystyroltypen vor,
2) die Funktionalisierung von Polystyrol durch polymeranaloge Reaktionen ist, bis auf wenige Ausnahmen, übersichtlich und präparativ erprobt,
3) Polystyrol ist leicht zugänglich und als Ausgangsmaterial billig,
4) als relativ wenig polares Molekül besitzt Polystyrol in Lösung ein hohes Maß an Beweglichkeit.

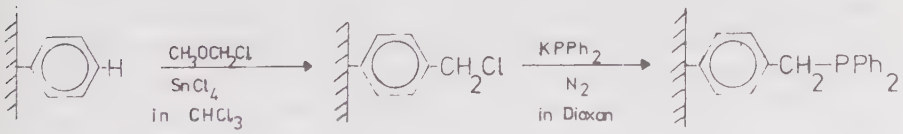
Diese letztgenannte Eigenschaft ist besonders charakteristisch für unvernetztes, unverzweigtes, lineares Polystyrol, das in dieser Arbeit bewußt zur Übertragung des homogenen Katalysatorkonzeptes von der SPM zur LPM gewählt worden ist.

Das erwähnte lineare Polystyrol ist nämlich als lineares Kettenmolekül in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, darunter z.B. in Benzol, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid, Toluol, Xylol, löslich.
Im Gegensatz dazu kann man Divinylbenzol-vernetzte Polystyrole oder entsprechende Copolymerisate nicht lösen - sie quellen lediglich unter Volumen- und Gewichtsvergrößerung.

Die eingesetzten löslichen Polystyrole wurden freundlicherweise von der Firma BASF zur Verfügung gestellt. Sie werden per Blockpolymerisation nach dem radikalischen Mechanismus hergestellt (165). Diese in 1,3- bzw. "Kopf-Schwanz"-Stellung polymerisierten Produkte sind ataktisch.

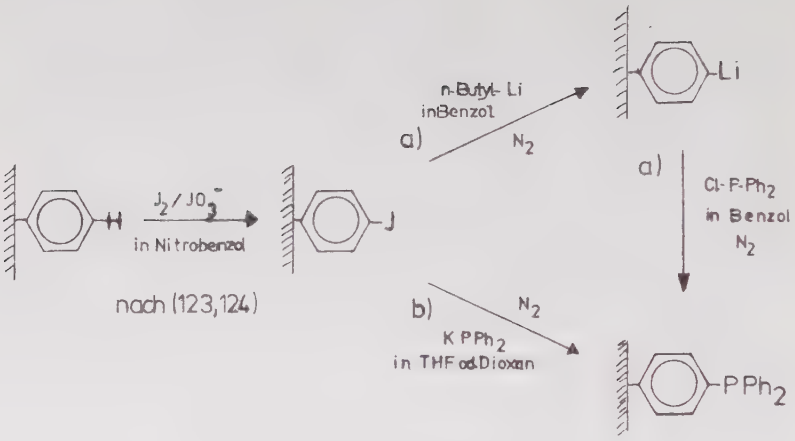
Um die erwähnten Polystyrole nun als polymere Liganden für homogene Metallkomplexe einsetzen zu können, mußte anhand von polymeranalogen Reaktionen funktionalisiert werden.
Die gebräuchlichste Ankergruppierung für Übergangsmetallkomplexe an Polymeren ist eine R-PPh_2-Gruppe in Analogie zur Triphenylphosphin-Gruppe, die vielfach als π-Acceptor-Ligand in homogenen Metallkomplexen dient.
Zwei mögliche Zugangswege über die Chlormethylierung bzw. über die direkte Kernjodierung von Polystyrol haben sich hier bewährt (Reaktionsgleichungen B 4 und 5 s.u.).

Gleichung B 4:



nach (120-122) nach (120-125a+b)

Gleichung B 5:



Variante a) nach (123,126)
b) nach (120)

Die präparativen Details, sowie Angaben bezüglich der dargestellten funktionalisierten Polystyrole und deren Beladung finden sich im experimentellen Teil (Abschnitt C 2.2. a)-e)).

Bei der Chlormethylierung wurde durch Einhaltung niederer Reaktionstemperaturen, einem (gegenüber (121)) modifizierten Verhältnis Katalysator (= $SnCl_4$) zu Chlormethylmethyläther und durch die Abkürzung der Reaktionszeit eine relativ geringe Beladung erzielt. Bei 100 %iger Chlormethylierung wäre der maximale Chlorgehalt 23.13 Gew. %.
Um Vernetzungen und damit ein Unlöslichwerden der Träger zu vermeiden, wurden zur weiteren Funktionalisierung Polystyrolderivate mit ca. 2 - 30 % der maximalen Beladung, entsprechend

0,5 - 6,3 Gew. % Chlor, verwendet. Darüberhinaus erwiesen sich, wie später noch auszuführen ist, in der Folge geringe Metallkomplexbeladungen für die Katalyse als günstig. Vergleicht man die Elementaranalysenwerte der chlormethylierten mit den diphenylphosphinsubstituierten Polystyrolen ergeben sich trotz 100 % Umsatz z.T. merkliche Diskrepanzen. Diese sind möglicherweise auf unvollständig entferntes $SnCl_4$ zurückzuführen. Jedenfalls sind nach der Diphenylphosphinylierung nur noch Chlorspuren unter 0,05 % nachzuweisen.

Wichtig ist im übrigen die stufenweise Konditionierung des Polystyrols und seiner Derivate in dem jeweils (nächsten) eingesetzten Lösungsmittel. Offenbar infolge langsamer Konformationsübergänge des Polymers in Lösung (speziell nach Fällungen) bzw. infolge der neu eingeführten Substituenten ändert sich die Löslichkeit des Polymers, meist zum schwer- bzw. unlöslichen Bereich hin. Darüber hinaus lassen sich die Löslichkeitseigenschaften durch intensives Trocknen der Fällungsprodukte (z.B. durch Lyophilisieren) verbessern. Die Verwendung anderer polymerer Liganden ist selbstverständlich möglich. V. SCHURIG (160 a) stellte beispielsweise lösliche chirale Hydroformylierungskatalysatoren dar, die durch Funktionalisierung eines chiralen Diphosphins (195) an CHO-Ankergruppierungen gewonnen wurden.

Eigene Versuche mit einer CH_2CN-Ankergruppe am linearen Polystyrol schlugen wegen der bei der Funktionalisierung einsetzenden Vernetzung fehl: Es wäre in der Folge keine LP-Katalyse mehr möglich gewesen. Inzwischen wurde eine andere Synthese der Benzylcyanidgruppe (166) getestet.

4.2. Darstellung der Übergangsmetallkomplexe am polymeren Träger

Die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe am polymeren Träger ist ausgesprochen einfach. Man äquilibriert den homo-

genen Katalysator mit einer entsprechenden Menge des funktionalisierten Polystyrols bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre. Nach diesem "Ligandenaustausch" wird der nunmehr polymergebundene Katalysator durch Ultrafiltration von den Reaktionsprodukten und evtl. Metallkomplexüberschüssen befreit. In diesem Fall empfiehlt sich die Fällungsmethode nicht - es kommt u.U. zur Mitfällung der Reaktionsprodukte und zu einer unerwünschten Adsorption an das Polymer.
Bei Polymerträgern mit hohem Phosphor-Gehalt (> 4 Gew. % P) kann es beim Äquilibrieren gelegentlich zu heterogenen Gemischen kommen. Man kann diese meist durch Erwärmen auf 50 - 80° C wieder in Lösung bringen. Sollte während des Ligandenaustausches Metall flockig oder kolloidal ausfallen, muß entweder anschließend (vor der UF) abfiltriert oder müssen durch Umfällen die störenden Bestandteile abgetrennt werden.

Das Verhältnis polymerer Ligand zu Metallkomplex wird nach dem Phosphorgehalt des Trägerpolymers bestimmt. Die Berechnung hierzu findet sich in Abschnitt C 2.3. a) im experimentellen Teil. Dort sind in Tabelle C 6 die dargestellten polymergebundenen Katalysatoren mit Angaben zum jeweiligen Ansatz und dem Metallgehalt wiedergegeben. Man kann im allgemeinen davon ausgehen, daß bei 1 : 1 -Komplexen die kovalente Bindung quantitativ eingegangen wird. Genauso gut kann ein Unterschuß von Metallkomplex verwendet werden - der nur teilkoordinierte Träger ist, wie unten noch zu zeigen sein wird, weiterhin katalytisch wirksam.

In den folgenden Abbildungen B 3-6 werden nun einige Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten polymergebundenen Übergangsmetallkomplexe vorgeschlagen:

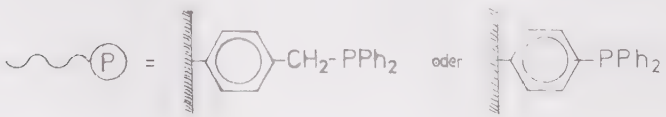
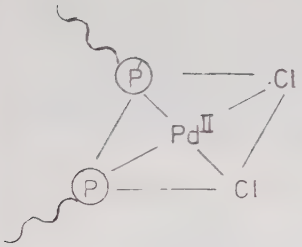


Abb. B 3-5

Abbildung B 3:



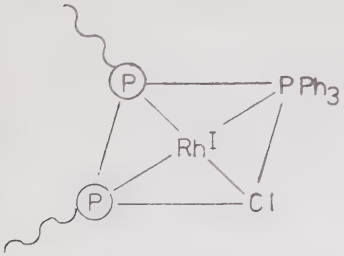
aus und

$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$

———

analog entsprech. Pt-Komplex

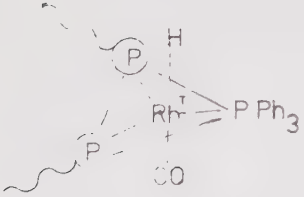
Abbildung B 4:



aus und

$RhCl(PPh_3)_3$

Abbildung B 5:



aus und

$RhH(CO)(PPh_3)_3$

Eine exakte Summenformel nach Bindung des Komplexes an den polymeren Liganden aufstellen zu wollen, ist aus folgenden Gründen nicht einfach (vgl. auch 84, 99, 100, 102, 103, 147):

1) aus der Elementaranalyse des polymergebundenen Katalysators vor und nach dem Äquilibrieren mit dem Übergangsmetallkomplex kann man sich nur ein ungenaues Bild darüber machen, in welchem Maß Bestandteile des homogenen Komplexes ausgetauscht worden sind.

2) IR-Spektren dagegen lassen wenigstens eine qualitative Aussage zu (z.B. wenn die Nitrilbande des homogenen $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ beim polymergebundenen Komplex verschwunden ist).

3) GC-MS-Daten lassen ebenfalls nur einen qualitativen Rückschluß zu.
Zum Beispiel wurden polymergebundene Palladiumkomplex- und Rhodiumkomplexkatalysatoren nach dem Ligandenaustausch ultrafiltriert, das erhaltene Filtrat einrotiert und der Rückstand in der GC-MS-Kombination untersucht. Es erwies sich, daß die Benzonitrilfunktion des Ausgangskomplexes $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ ausgetauscht worden ist. Ebenso ließ sich bei dem Rhodiumhydridocarbonyltris (-triphenylphosphin)-Komplex am Polymer ausgetauschtes Triphenylphosphin nachweisen.

Die dargestellten polymergebundenen Übergangsmetall-Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (vgl. auch Tabelle C 6):

Tabelle B 3:

Polym.-geb.Katalysator	Lfd.Nr.	eingesetztes Trägerpolymer = P*	Metallgehalt in Gew. %
$PdCl_2(P^*)_2$	1 a	P_{VS1} $-CH_2-PPh_2$	3.88 Pd
	1 b	P_{VS1} $-CH_2-PPh_2$	3.65 Pd
	2	P_{VS1} $-CH_2PPh_2$	3.75 Pd
	5	P_4 $-CH_2PPh_2$	0.83 Pd
	6	P_3 $-CH_2-PPh_2$	2.04 Pd
	7	P_4 $-CH_2-PPh_2$	0.63 Pd
	8	P_5 $-CH_2-PPh_2$	6.59 Pd
	12 a	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	0.96 Pd
	12 b	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	0.64 Pd
	13	P_5 $-CH_2-PPh_2$	5.9 Pd
	15	P_6 $-CH_2-PPh_2$	0.3 Pd
	16	$P_6-CH_2-PPh_2$	0.42 Pd
	17	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	1.25 Pd
	18	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	1.3 Pd
	19 a	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	1.2 Pd
	19 b	$P_{VS2}-CH_2-PPh_2$	1.26 Pd
	20 a	$P_5-CH_2-PPh_2$	3.3 Pd
	20 b	$P_5-CH_2-PPh_2$	5.9 Pd
	21	$P_5-CH_2-PPh_2$	5.8 Pd
	22	$P_5-CH_2-PPh_2$	5.67 Pd
	23	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.82 Pd
	30	$P_1-CH_2-PPh_2$	3.58 Pd
	31	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.84 Pd

Polym.-geb. Katalysator	Lfd.Nr.	eingesetztes Trägerpolymer = P*	Metallgehalt in Gew. %	
$PdCl_2(P^*)_2$	42 a	$P_{37/2}$-PPh_2	1.32	Pd
	42 b	$P_{37/2}$-PPh_2	1.28	Pd
	46	$P_{37/2}$-PPh_2	0.87	Pd
$PtCl_2(P^*)_2$	3	P_{VS1}-CH_2-PPh_2	5.9	Pt
	9 a	P_3-CH_2-PPh_2	1.85	Pt
	9 b	P_3-CH_2-PPh_2	3.7	Pt
	10	P_3-CH_2-PPh_2	3.6	Pt
	11	P_3-CH_2-PPh_2	3.65	Pt
	19 c	P_{VS2}-CH_2-PPh_2	2.29	Pt
	24	P_3-CH_2-PPh_2	3.58	Pt
	25	P_4-CH_2-PPh_2	3.53	Pt
	26 a	P_3-CH_2-PPh_2	3.62	Pt
	26 b	P_3-CH_2-PPh_2	3.6	Pt
	32 a	P_5-CH_2-PPh_2	9.12	Pt
	32 b	P_5-CH_2-PPh_2	10.3	Pt
	43	$P_{37/2}$-PPh_2	2.4	Pt
$PdCl_2(P^*)_2 \times (SnCl_2)_x$	45	P_5-CH_2-PPh_2	2.8	Pd
	51	P_3-CH_2-PPh_2	2.0	Pd
	53	$P_{37/2}$-PPh_2	1.24	Pd
$Ru(PPh_3)_{3-n}HCl(P^*)_n$	14	P_3-CH_2-PPh_2	1.87	Ru
$Ru(PPh_3)_{3-n}Cl_2(P^*)_n$	35	P_4-CH_2-PPh_2	0.77	Ru
	33	P_3-CH_2-PPh_2	1.80	Ru

Polym.-geb. Katalysator	Lfd.Nr.	eingesetztes Trägerpolymer = P*	Metallgehalt in Gew. %
$Ir(PPh_3)_{2-n}Cl(CO)(P^*)_n$	39 a	$P_3-CH_2-PPh_2$	3.45 Ir
	39 b	$P_3-CH_2-PPh_2$	2.38 Ir
$Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(P^*)_n$	29	$P_3-CH_2-PPh_2$	2.15 Rh
	34	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.78 Rh
	41	$P_{37/2}-PPh_2$	1.25 Rh
	50	$P_3-CH_2-PPh_2$	1.89 Rh
$Rh(PPh_3)_{3-n}H(CO)(P^*)_n$	37	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.72 Rh
	38	$P_3-CH_2-PPh_2$	1.9 Rh
	44	$P_{37/2}-PPh_2$	1.25 Rh
	47	$P_3-CH_2-PPh_2$	1.85 Rh
	48	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.75 Rh
	49	$P_{37/2}-PPh_2$	0.63 Rh
$Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(CO)(P^*)_n$	27	$P_4-CH_2-PPh_2$	0.79 Rh
	28	$P_3-CH_2-PPh_2$	1.88 Rh
	36	$P_5-CH_2-PPh_2$	14.0 Rh
	40	$P_{37/2}-PPh_2$	1.24 Rh

4.3. Abtrennungs- und Reinigungsmethoden

Die Membran- bzw. Ultrafiltration als Standard-Abtrennungsmethode in der LP-Homogenkatalyse war bereits oben in Abschnitt B 2.2. ausführlich dargestellt und diskutiert worden.

Diese Methode wurde eingesetzt

a) zur Reinigung der funktionalisierten Polymere (Abtrennung von Reaktionsprodukten, unumgesetzten Reagenzien und Polymerfragmenten)
b) zur Abtrennung von überschüssigem Metallkomplex und ausgetauschten Liganden nach dem Äquilibrieren
c) nach Hydrierungen und anderen katalytischen Reaktionen zur Abtrennung von Produkten
d) zur kontinuierlichen Hydrierung (vgl. B 4.4.5.)

Die Fällungsmethode - in der LPM-Peptidsynthese zuerst als Kristallisationsmethode (28 a) für PEG beschrieben - bietet sich als Alternative für die zeitraubende Ultrafiltration an.
Sie eignet sich zur Reinigung von funktionalisierten Polymerträgern, da hierbei durch oftmalige Wiederholung des Lösungs- und Fällungsvorganges die Gefahr der Mitfällung von Ausgangs- und Reaktionsprodukten, sowie die Adsorption dieser Substanzen relativ gering ist.

Nicht unbedingt so günstig liegt der Fall bei der Abtrennungsprozedur nach dem Ligandenaustausch. Speziell Adsorptionsphänomene der überschüssigen Metallkomplexe am Polymer ergeben oft ein verfälschtes Bild hinsichtlich des Gehalts an aktivem Metall.
Unbedenklich dagegen ist die Anwendung der Fällungsmethode im Anschluß an die katalytische Reaktion. Hier trennt man zunächst die meist niedrigsiedenden Produkte durch Einrotieren ab, nimmt in wenig Lösungsmittel (Dioxan bzw. Benzol) auf und fällt.

Wichtig ist in diesem Fall im Anschluß an die Fällungen eine intensive Trocknung : Entweder im Exsiccator bei Hochvakuum oder durch Lyophilisieren einer konzentrierten Lösung. Letzteres Verfahren hat sich sehr gut bewährt. Es eignet sich

auch für eine über Wochen und Monate gehende Aufbewahrung der polymergebundenen Katalysatoren (letztere sind für einen erneuten Einsatz gut löslich).

Einige Anmerkungen zur Stabilität der polymergebundenen Komplexe: Die meisten niedermolekularen Übergangsmetallkomplexe sind in Substanz und verstärkt in Lösungsmitteln oxidationsempfindlich. Diese unangenehme Eigenschaft büßen sie bis zu einem gewissen Grad durch die kovalente Bindung an den polymeren Träger ein, sodaß man spätestens nach dem Äquilibrieren nicht mehr unter Inertgas arbeiten muß.

Allerdings ist nach wie vor eine geringe Oxidationsempfindlichkeit der Polymerkatalysatoren bei längerer Verweildauer in Lösung zu verzeichnen. In absolut trockenem Zustand jedoch besteht keine Gefahr.
Ein unerwünschter Nebeneffekt beim Arbeiten ohne Inertgasatmosphäre ist die Oxidationsanfälligkeit unsubstituierter Diphenylphosphingruppen am Polymer. Die Phosphinoxidbildung wirkt möglicherweise inhibierend bei der Katalyse. Der Grad der Phosphinoxidbildung läßt sich im IR bei 1190 cm^{-1} abschätzen (durch Differenzspektrum). Auch mittels ^{31}P-NMR kann man das Phosphinoxid qualitativ nachweisen (152).

Die Zentrifugation als Abtrennungsmethode der hochmolekularen Katalysatoren von den niedermolekularen Bestandteilen (206) wäre prinzipiell eine gute und einfach Methode, jedoch in Zusammenhang mit den löslichen LP-Katalysatoren erweist sie sich als nicht einsetzbar.
Sowohl nieder-, als auch hochmolekulare Bestandteile blieben selbst bei 15 000 U/min. (ca. 12 000 g mit SS 34-1-Rotor) in Lösung. Nur die Anwendung höherer g-Zahlen oder eine Gleichgewichtsultrazentrifugation könnte die erwünschte Trennung herbeiführen.

Die Gelchromatographie als weitere mögliche Trennmethode für Reinigungsprozeduren von polymergebundenen Katalysatoren wur-

de nicht getestet. Hoher Zeit- und Lösungsmittelaufwand lassen die Methode in diesem Fall als nicht geeignet erscheinen.

4.4. Durchführung der Hydrierungen

4.4.1. Allgemeine Vorbemerkungen zur homogenen katalytischen Hydrierung

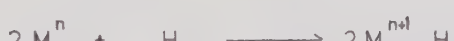
Die meisten homogenen Übergangsmetallkomplexe haben eine sehr bestimmte Aktivität in der katalytischen Hydrierung. So lag es nahe, die Hydrierung als Standardtestreaktion der katalytischen Aktivität und Selektivität für die polymergebundenen homogenen Katalysatoren zu verwenden.
Die Hydrierung ist, meist mit heterogenen, auf Inertträgern aufgezogenen Metallkomplexen, schon lange ein wichtiger Bestandteil der Laboratoriumspraxis (167, 168).
Mehrere, z.T. sehr ausführliche Übersichtsartikel (171 a-b, 172, 173, 174, 175) aus jüngster Zeit beschäftigen sich neben einigen Monographien (z.B. 169, 170) ausschließlich mit der homogenen katalytischen Hydrierung.

Ohne an dieser Stelle im einzelnen auf Hydrierungsmechanismen eingehen zu wollen, sind ein paar Vorbemerkungen zu den katalytischen Basisprozessen der Hydrierung sinnvoll.

Während der Reduktion des Substrats lassen sich drei Grundprozesse unterscheiden (177):
1) die Aktivierung von H_2 durch Bildung einer Metallhydrid-(=M-H-)-Bindung. Koordinativ gesättigte Komplexe sind nicht reaktiv gegenüber Wasserstoff, sofern die vorhandenen Liganden nicht labil gebunden sind. Koordinativ ungesättigte Komplexe dagegen haben freie (Aktiv-)Zentren, die mit Wasserstoff in Abhängigkeit der anderen Liganden und des Metalls reagieren können.
Drei Typen der H_2-Aktivierung sind zu unterscheiden (177):

a) Heterolytischer Bindungsbruch (Monohydrid-Reaktionsweg)

b) Homolytischer Bindungsbruch (radikalischer Reaktionsweg)

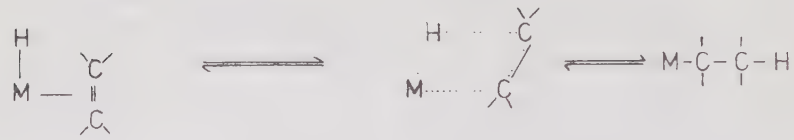


c) Spezialfall des homolytischen Bindungsbruches:
Dihydrid-Bildung durch oxidative Addition.

Von den erwähnten Typen der H_2-Aktivierung ist die homolytische Version c) die häufigste.

2) die Aktivierung des Substrats durch seinen Einschluß in die Koordinationssphäre des Metalls.
Grundsätzlich wird angenommen, daß die Koordination des ungesättigten Substrats an einer freien Koordinationsstelle des Metalls notwendige Voraussetzung für eine Hydrierung ist. Die Bildung eines π-Olefin-Komplexes dient zum einen zur Bindungsschwächung des Doppelbindungscharakters des Substrats (Aktivierung) und zum anderen zur günstigen Plazierung des Substrats für die Wechselwirkung mit den Hydridliganden.

3) die Hydridübertragung vom Zentralatom auf das koordinative Substrat.
Ein den Einschiebungsreaktionen verwandter Mechanismus für den Hydridtransfer über einen Vierzentrenübergangszustand wurde vorgeschlagen:



Die drei Basisprozesse finden ihren Abschluß in der Produktbildung und der Trennung des Metalls unter Rückbildung des Katalysators.

4.4.2. Wasserstoff-Konditionierung

Die Wasserstoff-Aktivierung samt der M-H-Bildung ist, wie oben kurz angedeutet wurde, der zentrale (und meist auch der geschwindigkeitsbestimmende) Schritt im katalytischen Zyklus der Hydrierung.
So muß die Konditionierung der polymergebundenen Katalysatoren mit Wasserstoff sorgfältig durchgeführt werden.
Praktisch geht man dabei folgendermaßen vor:

a) Einwaage des trockenen Polymermetallkomplexes in das Hydriergefäß

b) durch mehrfaches Sekurieren entfernt man anhaftenden Sauerstoff
c) unter fließendem N_2 wird eine bestimmte Menge gereinigtes, peroxidfreies und unter N_2 destilliertes Lösungsmittel zugegeben
d) nach erneutem, mehrmaligem Sekurieren (Vakuum-H_2) wird ca. 15 Minuten unter fließendem H_2 konditioniert, in der Folge die Wasserstoffaufnahme bei geschlossenem System kontrolliert (Intensives Rühren!).

Die schwerpunktmäßig eingesetzten polymergebundenen Palladium-(II)- und Platin(II)-Komplexe (vgl. Tabelle B 3) veränderten im Laufe der Konditionierung ihre schmutziggelbe Farbe in Lösung und wurden schwärzlich bis braun-schwarz. Man muß annehmen, daß durch den Konditionierungsprozess die Oxidationsstufe 0 erreicht wird. Die Komplexe fallen hierbei nicht aus und bleiben in Lösung.
Rhodium-, Ruthenium- und Iridium-Polymerkatalysatoren erfahren durch die Wasserstoff-Konditionierung lediglich eine geringe Farbintensivierung.

Zuweilen beobachtet man längere Induktionsphasen, bis es zur Wasserstoffaufnahme kommt. In diesen Fällen ist davon auszugehen, daß die gebundenen Metallkomplexe beträchtlich modifiziert werden (durch Ligandendisssoziation und -substitution, durch Valenzänderungen der Metalle etc.), bevor sie gleichsam die aktive Species darstellen.

4.4.3. Substrataktivierung und Meßmethodik während der Hydrierung

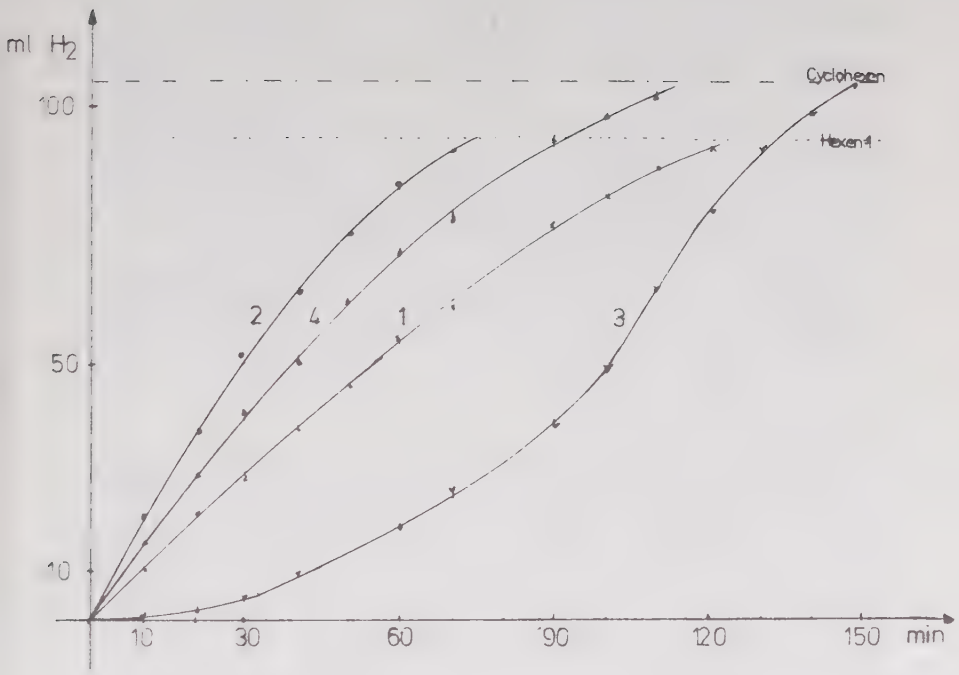
Die Substrataktivierung ist nach der Wasserstoffkonditionierung der nächste wichtige Schritt innerhalb des katalytischen Hydrierzyklus.
Das zu hydrierende Substrat wird in Gasform bzw. in flüssiger Form mittels einer gasdichten Microliter-Spritze über ein Septum in das Hydriergefäß zu dem wasserstoffaktivierten

Komplex in Lösung zugegeben. Man läßt nochmals neuen Wasserstoff einströmen, gleicht ggf. den Überdruck mittels eines geeigneten Ausgleichsgefäßes aus und unter intensivem Rühren kann nun die Substrataktivierung, der Hydridtransfer und die Produktbildung vonstatten gehen.
In Abhängigkeit vom Substrat (Molekülgröße, Lage der zu hydrierenden Doppelbindung(en), funktionellen Gruppen im Molekül etc.), sowie in Abhängigkeit vom Metallkomplex (Zugänglichkeit der Koordinationsstelle für das Substrat) ist auch hier eine Induktionsphase (0 - 60 Min.) zu beobachten. Speziell bei Cycloolefinen bzw. Olefinen mit isolierten Doppelbindungen als Substrate traten merkliche Induktionsphasen auf.
Die Wasserstoffaufnahme wird, wie üblich, per Meßbüretten, gefüllt mit einer Sperrflüssigkeit (entgastes Siliconöl oder Quecksilber) in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

In der folgenden Abbildung B 3 sind 2 Beispiele zur Wasserstoffaufnahme-Kinetik wiedergegeben.

Kurven 1 und 2 (der Abb. B 3) zeigen die Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit. Jeweils 4 mM (= 0.5 ml) Hexen-1 wurden bei 22° C und 1 atm H_2 in Dioxan hydriert. Kurve 1 gibt die Wasserstoffaufnahme mit dem Katalysator $PdCl_2(P\overset{*}{5})_2$ (vgl. Tabelle B 3, No. 21) und Kurve 2 die Wasserstoffaufnahme mit niedermolekularem $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ wieder.
Die Pd-Konzentrationen waren in beiden Fällen 6.15×10^{-4} Mol/l.
Die Kurven 3 und 4 (der Abb. B 3) geben die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung von 4.2 mM (= 0,5 ml) Cyclohexen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wieder. Kurve 3 mit dem Katalysator $Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(P\overset{*}{4})_n$ (vgl. Tabelle B 3, No. 34) und Kurve mit dem niedermolekularen Komplex $RhCl(PPh_3)_3$, beide jweils mit einer Rh-Konzentration von 5.3×10^{-5} Mol/l.

Abbildung B 3:



Aus der Abbildung B 3 läßt sich entnehmen, daß die Substrataktivierung bei der Hydrierung von Hexen-1 sofort nach Zugabe erfolgt. Im Fall des Cycloolefins jedoch vergehen ca. 30 Minuten, bevor die eigentliche Wasserstoffaufnahme beim polymergebundenen Katalysator (im Gegensatz zum niedermolekularen Komplex) beginnt. Die löslichen niedermolekularen Übergangsmetallkomplexe hydrieren mit einer Differenz von ca. 0.5 ml/Min. schneller als ihre polymergebundenen Analoga und erreichen den jeweiligen Endpunkt der Hydrierung schneller.

Die Berechnung des Wasserstoffverbrauchs läßt sich z.B. nach (178) durchführen.
Ergänzend sei nochmals darauf hingewiesen, daß die verwendeten Hydrierungssubstrate vor Einsatz von Peroxiden (über akt.bas. Aluminiumoxid) zu reinigen sind. Peroxide inhibieren die Katalyse wesentlich (Blockung der Koordinationsstelle).
Neben der Beobachtung des Wasserstoffverbrauchs während der Hydrierung wurde auch die zeitliche Entwicklung der Produktverteilung untersucht. Über ein Septum am Hydriergefäß wird per Microliterspritze aus dem Gasraum eine Probe (= "headspace-Technik") entnommen und im Gaschromatographen an Rhodium-Phasen auf Chromosorb P-AW (s.u. C 2.7.) qualitativ und quantitativ analysiert. Beispiele hierzu finden sich in Abschnitt B 4.5.

4.4.4. Aufarbeitung nach der Hydrierung

Die Aufarbeitung nach der Hydrierung erfolgt durch Membranfiltration. Zuvor wird noch eine Direktprobe von 0.1 µl entnommen und gaschromatographisch untersucht, um die Vollständigkeit der Hydrierung nachzuweisen und ggf. bei unvollständiger Reaktion Isomerisierungsprodukte, sowie die Menge unumgesetzten Substrats bestimmen zu können. Die Gründe, die bei der Aufarbeitung für die Membranfiltration als Methode der Wahl sprechen, sind oben in den Abschnitten B 2.2. und 4.3. bereits erwähnt worden.

Will man z.B. den Polymerkatalysator erneut zur Hydrierung mit demselben Substrat einsetzen, muß man ultrafiltrieren (min. 100 - 150 ml Durchfluß).
Sofern es bei den Hydrierungen nur um eine analytische Kontrolle geht, kann man, wie in Abschnitt C 2.6. b) beschrieben, aufarbeiten.

4.4.5. Recyclisierung

Die theoretisch unbegrenzte Recyclisierbarkeit der polymergebundenen Katalysatoren ohne Aufarbeitung bzw. ohne Rückgewinnung des Katalysators und Wiederherstellung des katalytisch aktiven Komplexes ist ein herausragender Vorteil der LP-Homogenkatalyse.
Die erhöhte Wirtschaftlichkeit in Anbetracht der sehr teuren Edelmetallkomplexe und des geringen Zeitaufwands zur erneuten Wiederverwendung wird noch von einer Tatsache, nämlich der relativ geringen Edelmetallverluste bei Bindung der Komplexe an den Polymerträger erhärtet.

In einem Reihenversuch zur "leaking rate", deren Durchführung in Abschnitt C 2.6. a) näher beschrieben ist, ergab sich z.B. für die polymergebundenen Katalysatoren folgendes Bild (vgl. Tabelle B 4):

Tabelle B 4:

Eingesetzte Katalysatoren (vgl. Tab. B 3)	Kat.No. 8 $PdCl_2(P^*_5)_2$ 6.2×10^{-5} M/l	Kat.No.25 $PtCl_2(P^*_4)_2$ 9.1×10^{-5} M/l	Kat.No.29 $Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(P^*_3)_n$ 1.7×10^{-4} M/l
	Pd-Gehalt in Gew. %	Pt-Gehalt in Gew. %	Rh-Gehalt in Gew. %
vor der 1. Hydrierung (= Ausgangskonzentrat.)	6.59	3.53	2.13
nach der 1. Hydrierung	6.4	3.3	2.1
nach der 2. Hydrierung	6.4	3.1	1.9
nach der 3. Hydrierung	6.3	3.0	1.8
nach der 4. Hydrierung	6.1	2.9	1.8
nach der 5. Hydrierung	5.8	2.6	1.7
=	12 % Verlust	25 % Verlust	20 % Verlust

Die Konzentrationsmessungen erfolgten auf jeder Stufe nach Ultrafiltration direkt aus dem Retendat. Ein Aliquot des Retendats wurde aus der UF-Zelle entnommen, verdünnt und mittels Atomabsorption in der MASSMANN-Küvette gemessen. Der in obiger Tabelle angegebene Konzentrationswert ist ein Mittelwert aus jeweils fünf Messungen pro Stufe.

Die Edelmetallversluste halten sich noch einigermaßen in Grenzen. Nach fünfmaligem Einsatz lagen sie zwischen 12 und 25 Gew. %. In diesem Zusammenhang berichten C.U. PITTMAN et al. (183) und J.C. BAILAR (133) von Edelmetallverlusten, speziell für Pd- und Pt-Katalysatoren an unlöslichen Trägern, im Bereich von 40 - 65 % bei 4-6-fachem Recyclisieren.

Die Recyclisierung läßt sich kontinuierlich und diskontinuierlich durchführen.
Im kontinuierlichen Verfahren (B 4.4.6.) wird das Substrat laufend in das Hydriergefäß, worin sich der polymergebundene Katalysator in Lösung befindet, eingeführt und das Produkt durch die Membran abgeführt. Ohne wesentlichen Aktivitätsverlust konnte so im Dauerversuch Octen-1 zu n-Octan (ohne isomere Zwischen- und Endprodukte) hydriert werden.

Diskontinuierlich läßt sich in zwei Versionen recyclisieren. Der Normalfall, der besonders bei der Hydrierung gleicher Substrate nacheinander oder im GC nicht unterscheidbaren verschiedenen Substraten in Frage kommt, verläuft kurz in folgender Reihenfolge: nach der Hydrierung wird ultrafiltriert, das Retendat bis auf wenige ml eingeengt und lyophilisiert. Das Lyophilisat wird zur erneuten Hydrierung in Dioxan oder Benzol gelöst und 30 Min. mit Wasserstoff konditioniert. Dann wird wieder Substrat zugegeben und hydriert.

In einigen speziellen Fällen, zumal bei der Hydrierung unterschiedlicher Olefine hintereinander, sofern diese und ihre Produkte gaschromatographisch trennbar sind, kann man sich, sofern es nur auf die Analytik ankommt, die Abtrennung der

Produkte sparen und ohne weitere Zwischenschritte nacheinander hydrieren (vgl. Abschnitt C 2.6.b)). Allerdings muß man nach 3-5 Recyclisierungen mit einer erheblich verringerten Reaktionsgeschwindigkeit, sowie ausgedehnten Isomerisierungen rechnen.
Auch ein Recyclisieren nach mehreren Monaten bzw. Jahren ist, sofern der Katalysator in lyophilisiertem Zustand gelagert worden ist, ohne weiteres möglich. Weder Aktivitätsverluste, noch Lösungsschwierigkeiten (z.B. durch Alterung des Polymers oder durch eine Quervernetzung) sind festzustellen. Lediglich, wenn Polymer-Metallkomplexe in Lösung unter N_2 bei Raumtemperatur und am Tageslicht aufbewahrt werden, treten nach einigen Wochen merkliche Aktivitätsverluste auf. Diese sind möglicherweise auf photochemisch induzierte Vernetzungen des Polymers zurückzuführen.

4.4.6. Kontinuierliche Hydrierung

V. SCHURIG (159 - 160) hat bereits 1973 erste Versuche zur kontinuierlichen Hydrierung mit polymergebundenen Katalysatoren unternommen.
In Anlehnung an das biochemische Modell der Zelle und der Unzahl von enzymatischen Katalysen, die in ihr ablaufen, läßt sich die Ultrafiltrationszelle (vgl. Abb. B 2) als Hydriergefäß und Substrat-Produkt-Trenneinheit in einem verwenden. Zwei wichtige Modifikationen müssen allerdings gegenüber der reinen Verwendung als Trenneinheit eingeführt werden: statt N_2-Druck wird H_2-Druck angelegt und ein Vorratsgefäß samt Regelventil wird vorgeschaltet.

Das aus Edelstahl und Teflon gefertigte Vorratsgefäß (Volumen ca. 2,1 l) dient zur Aufnahme von Substrat und Lösungsmittel (Dioxan). Über ein Steigrohr im Vorratsgefäß und eine Schlauchleitung (Viton, Teflon) wird das in Dioxan gelöste, zu hydrierende Olefin in die UF-Zelle, die ihrerseits den H_2-voraktivierten polymergebundenen Katalysator enthält, per H_2-Druck überführt. Die Hydrierung findet dann in der intensiv gerührten UF-Zelle statt, wobei das Produkt durch Membranfiltration laufend abgetrennt wird.

Nun bestand ein wesentliches Problem darin, daß sowohl Substrat, als auch Produkt im Vergleich zum polymeren Katalysator niedermolekular sind und die asymmetrische Membran passieren können. Zu Beginn der Untersuchungen fanden sich in ca. 6 Stunden regelmäßig 80 % Produkt, aber auch 20 % unumgesetztes Substrat im Filtrat (C_5-, C_6-Alkene). Durch einige experimentelle Anordnungen wie z.B. entsprechende Regulierung des Wasserstoffdrucks, durch ein primitives Regelventil zwischen UF-Zelle und Vorratsgefäß ließ sich die Verweilzeit des Produkts in der UF-Zelle so optimieren, daß nur mehr ca. 5 % unumgesetztes Alken die Membran passieren konnte. Nur im Fall der Hydrierung von Octen-1 gelang hundertprozentiger Umsatz in vergleichbarer Zeit.
Die gaschromatographische Direktbestimmung ist schwierig. Zwar lassen sich Direktproben aus dem Filtrat entnehmen, doch ist der Lösungsmittelanteil der Proben so hoch, daß in der Folge die GC-Trennsäule bis zu 1 h freigeblasen werden muß. Die Direktproben sind überdies bei sehr leicht flüchtigen Produkten an der Luft ungenau. Daher wurde ein geeignetes Auffanggefäß mit Septum für die head-space-Analyse entwickelt und erfolgreich eingesetzt.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß Substrat und Lösungsmittel in der Anlage nicht zu entgasen bzw. Sauerstoff-frei zu bekommen sind. Es bleibt als Ausweg nur die Beschickung des Vorratsgefäßes mit entsprechend vorbereiteter Substratlösung unter fließendem N_2.

Die kontinuierliche Hydrierung läßt besonders apparativ noch Probleme offen, deren Lösung einerseits dem Forschritt der Membrantechnik, andererseits aber der Regeltechnik vorbehalten sind.

4.5. Reaktivität und Selektivität der polymergebundenen Hydrierkatalysatoren

4.5.1. Vorbemerkungen

In diesem Abschnitt sollen die Reaktivität und Selektivität der polymergebundenen Katalysatoren an einer Reihe von typischen Substraten (Alkene, Alkine, Cycloolefine, C_{18}-diene) aufgezeigt werden.
Neben den bereits bekannten, an unlösliche Polystyrole gebundenen Rhodium- (z.B. 95 a, 131), Ruthenium- und Iridiumkomplexen (179 a-c), die alle - wie ihre homogenen Analoga - sehr reaktiv in der Hydrierung olefinischer Substanzen sind, wurden auch Platin- und Palladiumkomplexe am polymeren, löslichen Träger getestet.
Platin- und Palladiumkomplexe sind zwar als heterogene Katalysatoren sehr hydrieraktiv, jedoch ist über das Hydrierverhalten homogener Komplexe dieser Übergangsmetalle (182 a-b) bzw. dasjenige polymergebundener Komplexe noch wenig berichtet worden.
Das mag einmal an der Tatsache liegen, daß Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe in Gegenwart von Wasserstoff relativ instabil sind (180) und zum anderen daran, daß man niemals einen exakten Reaktionsmechanismus hat aufstellen und man nur selten Hydridokomplexe dieser Metalle hat nachweisen können.
Zum Beispiel liegen für homogene Palladiumkomplexe zwar mannigfaltige Anwendungsbeispiele zur Carbonylierung etc. (181, 182 a) vor, nur wenige aber zur Hydrierung (182 b).
Nur zwei Arbeitsgruppen haben sich mit polymergebundenen Pd- und Pt-Katalysatoren befaßt, wobei letztere nur in heterogener Phase eingesetzt worden sind.
C.U. PITTMAN et al.(183) zum Beispiel untersuchte die Oligomerisierung von 1,3-Butadien mit einigen Palladiumkomplexen am unlöslichen polymeren Träger.
J.C. BAILAR et al. (133 a-b) verwandten Platin- und Palladiumkomplexe, gebunden an substituierte unlösliche Polystyrole, zur selektiven Hydrierung von Fettsäurederivaten, sowie von natürlichen ungesättigten C_{18}-Substanzen.

V. SCHURIG (159-160) im Arbeitskreis E. BAYER machte die ersten Versuche mit an lösliche Träger gebundenen Pd- und Pt-Katalysatoren zur Hydrierung von Alkenen.

4.5.2. Alkene mit terminaler Doppelbindung

Im Verlauf der Reduktion eines Substrats ist der zweite Grundschritt die Aktivierung des Olefins durch seinen Einschluß in die Koordinationssphäre des Metalls, wobei der gebildete π-Olefin-Komplex auch zur günstigen Plazierung des Substrats für die Wechselwirkung mit dem Hydridliganden dient. Aus diesem sterischen Grund ist die Hydrierung terminaler Alkene leichter als diejenige von Olefinen mit internen Doppelbindungen.

Die Ergebnisse zur Hydrierung von Alkenen mit endständiger Doppelbindung mit einer Reihe von polymergebundenen Katalysatoren sind unten in den Tabellen B 5 und 6 zusammengefaßt.

Tabelle B 5:

Katalysator u. lfd.Nr.	Übergangsmetall-konz. in Mol/l	Substrat(e) u. Konz.	Verhältnis $\frac{\text{Substrat}}{\text{ÜM}}$	Produkt(e) u. -ausbeute(n)	Bedingungen* a) RK-Zeit b) Bemerkg.
$PdCl_2(P^*_5)_2$	4.25×10^{-3}	Penten-1	21	n-Pentan	a) 2 h
No. 8		4.5 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.
"	"	Hexen-1	18.8	n-Hexan	a) 3 h
		4.0 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.
$PdCl_2(P^*_6)_2$	1.55×10^{-4}	Penten-1	290	n-Pentan	a) 4 h
No. 16		4.5 mM		100 %	b) 1.-3.Recycl.
"	"	Hexen-1	258	90% n-Hexen	a) 5 h
		4.0 mM		10% isom. Hexene	b) 1.-2.Recycl.
$PdCl_2P^*_{37/2})_2$	3.82×10^{-4}	Penten-1	240	n-Pentan	a) 3,5 h
No. 42		4.5 mM		100 %	b) 1.-3.Recycl.
"	"	Hexen-1	209	n-Hexan	a) 4,5 h
		4.0 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.

Katalysator** u. lfd.Nr.	Übergangs-metallkonz. in Mol/l	Substrat(e) u. Konz.	Verhältnis Substrat / ÜM	Produkt(e) u. -ausbeute(n)	Bedingungen* a) RK-Zeit b) Bemerkg.
$PtCl_2(P^*_3)_2$	7.9×10^{-4}	Penten-1	113	n-Pentan	a) 4 h
No. 9 a		4.5 mM		100 %	b) 1.-3.Recycl.
"	"	Hexen-1	100	n-Hexan	a) 5,5 h
		4.0 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.
$PtCl_2(P^*_3)_2$	1.98×10^{-3}	Penten-1	45	n-Pentan	a) 2,5 h
No. 9 b		4.5 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.
"	"	Hexen-1	40	n-Hexan	a) 3 h
		4.0 mM		100 %	b) 1.-3.Recycl.
$PtCl_2(P^*_{37/2})_2$	1.02×10^{-4}	Penten-1	98	n-Pentan	a) 3 h
No. 43		5.0 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.
"	"	Hexen-1	156	n-Hexan	a) 4 h
		8.0 mM		100 %	b) 1.-3.Recycl.

* RK-Temp. = RT, 1 atm H_2; Lsgm. = Dioxan

** vgl. Tab. B 3 (P* steht für lösl. Polymerträger (Polystyrolderivate))

Zum Vergleich nun einige andere Übergangsmetallkomplexe am Polymer mit ihren Reaktivitäten (vgl. unten Tabelle B 6):

Tabelle B 6:

Katalysator** u. lfd.Nr.	Übergangs-metallkonz. in Mol/l	Substrat u. Konz.	Verhältnis Substrat / ÜM	Produkt(e) u. -ausbeute(n)	Bedingungen* a) RK-Zeit b) Bemerkg.
$Rh(PPh_3)_{3-n}$	8.5×10^{-4}	Hexen-1	190	n-Hexan	a) 3h
$Cl(P^*_3)_n$		8.0 mM		95 %	b) nur 1 x
No. 29					
"	"	Hepten-1	165	n-Heptan	a) 5 h
		7.0 mM		100 %	b) 1.-2.Recycl.

Katalysator** u. lfd.Nr.	Übergangs-metallkonz. in Mol/l	Substrat(e) u. Konz.	Verhältnis Substrat / ÜM	Produkt(e) u. - ausbeute(n)	Bedingungen* a) RK-Zeit b) Bemerkg.
$Rh(PPh_3)_{3-n}$ $Cl(P^*_{37/2})_n$ No. 41	6.1×10^{-4}	Hexen-1 8.0 mM	262	n-Hexan 100 %	a) 3 h b) 1.-2.Recycl.
"	"	Octen-1 6.0 mM	196	80% n-Octan ca.10% C_8-Isomere ca.10% unumgesetzt	a) 4,5 h b) nur 1 x
$Rh(PPh_3)_{3-n}$ $H(CO)(P^*_4)_n$ No. 37	5.2×10^{-5}	Hexen-1 4 mM	1538	n-Hexan 100 %	a) 4 h b) 1.-3.Recycl.
$Rh(PPh_3)_{3-n}$ $H(CO)(P^*_{37/2})_n$ No. 44	5.05×10^{-4}	Hexen-1 4 mM	157	n-Hexan 100 %	a) 3 h b) nur 1 x
$Ru(PPh_3)_{3-n}$ $Cl_2(P^*_4)_n$ No. 35	9.5×10^{-4}	Hexen-1 8 mM	169	n-Hexan 100 %	a) 5 h b) 1.-2.Recycl.
$Ir(PPh_3)_{2-n}$ $Cl(CO)(P^*_3)_n$ No. 39 a	7.9×10^{-4}	Hexen-1 8 mM	101	10% n-Hexan 20% Hexen-2 ca.70% unumgesetzt	a) 24 h b) nur 1 x

* RK-Temperatur = RT, 1 atm H_2; Lsgm. = Dioxan

** vgl. Tabelle B 3 (P* steht für lösl. Polymerträger (Polystyrolderivate))

Die vorstehenden Tabellen B 5 und 6 zeigen, daß

a) bei vergleichbaren Metallkonzentrationen Palladium- und Platinkatalysatoren terminale Alkene ungefähr gleich schnell hydrieren (bezogen auf 100 % Produktausbeute)

b) der Einfluß der Ankergruppierungen ($-CH_2-PPh_2$ bzw. $-PPh_2$) auf die Hydrieraktivität gering ist

c) sich polymergebundene Rhodium- bzw. Rutheniumkomplexe in ihrer Reaktivität mit Pd- bzw. Pt-Katalysatoren vergleichen lassen (eine Ausnahme bildete lediglich No. 37 - $Ru(PPh_3)_{3-n}Cl_2(P^*_4)_n$ - niedermolekulares $RuCl_2(PPh_3)_3$ gilt als einer der reaktivsten Katalysatoren für die terminale Hydrierung von Olefinen)

d) bei längerkettigen Alkenen Isomerisierung vorkommen können (vgl. No. 41)

e) der polymergebundene VASKA-Komplex nur wenig hydrieraktiv ist (No. 39 a)

f) bei ein- bis mindestens dreimaligem "recycling" noch keine Isomerisierungen auftreten

g) hier nur eine geringfügige zeitliche Selektivität entsprechend der Kettenlänge des zu hydrierenden Substrats festzustellen ist - kleine Substrate werden natürlich schneller hydriert (bezogen auf 100% Produktausbeute).

4.5.3. Alkene mit internen Doppelbindungen

Wie bereits oben erwähnt, lassen sich Olefine mit internen Doppelbindungen schwerer hydrieren. Es besteht Grund zu der Annahme, daß die hier hauptsächlich getesteten Alkene-2 zunächst zu Alkenen-1 isomerisiert werden. Cis-Alkene-2 werden wegen ihrer stereochemischen Stellung zum Hydridliganden bevorzugt vor trans-Alkenen hydriert.

Auch hier sollen die Ergebnisse tabellarisch dargestellt werden (Tab. B 7):

Tabelle B 7:

Katalysator** u. lfd.Nr.	Übergangs-metallkonz. in Mol/l	Substrat(e) u. Konz.	Verhältnis Substrat(e) / ÜM	Produkt(e) u. -ausbeute(n)	Bedingungen* a) RK-Zeit b) Bemerkg.
$PdCl_2(P^*_{VS2})_2$ No. 19 b	9.67×10^{-4}	c/t Penten-2 4.7 mM	97	70% n-Penten 20% c/t Penten-2 10% Penten-1	a) 25 h b) 1.-2.Recycl.
$PtCl_2(P^*_{VS2})_2$ No. 19 c	8.9×10^{-4}	c/t Penten-2 4.7 mM	106	80% n-Pentan 12% Penten-1 8% unumgesetzt	a) 80 h b) nur 1 x
$Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(P^*_4)_n$ No. 34	6.32×10^{-4}	c/t Penten-2 4.8 mM	152	95% n-Pentan Spuren unumges.	a) 70 h b) 3 x Recycl. bei verläng. RK-Zeiten
$Rh(PPh_3)_{3-n}Cl(CO)(P^*_{37/2})_n$ No. 40	6.8×10^{-4}	c/t Penten-2 9.6 mM	276	90% n-Pentan 70% Penten-1 Spuren unumges.	a) 60 h b) 1.-2.Recycl.
$PdCl_2(P^*_{VS1})_2$ No. 2	2.4×10^{-4}	c/t Hexen-2 8 mM	684	80% n-Hexan 10% Hexen-1 10% unumgesetzt	a) 40 h b) 1.-3.Recycl.

* Reaktion bei RT, 1 atm H_2, Lsgm. = Dioxan

** vgl. Tabelle B 3 (P* steht für lösl. Polymerträger (Polystyrolderivate))

Kurz zusammengefaßt läßt sich über die Reaktivität der polymergebundenen Übergangsmetall-Katalysatoren gegenüber Alkenen mit internen Doppelbindungen folgendes aus der Tabelle erkennen:

a) im Vergleich zu Alkenen mit terminaler Doppelbindung sind die Reaktionszeiten 10-30 mal länger
b) die Produktionsausbeuten an n-Alkan erreichen trotz sehr langer Reaktionszeiten niemals 100 %
c) die Gründe für die langen Hydrierzeiten und die unvollständigen Umsätze liegen wohl einmal an der (bereits oben erwähnten) schlechteren Plazierungsmöglichkeit des Substrats (am Metallhydrid) und zum anderen in der Isomerisierung der Alkene -2.

Die Isomerisierung dürfte, wie folgt, verlaufen (Gleichung B 6):

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hierbei ist möglicherweise die langsame Umlagerung der Alkene-2 zum Alken-1

d) die Rhodiumkatalysatoren erweisen sich noch relativ am reaktivsten. Palladiumkomplexe sind erst bei hoher Beladung (vgl. z.B. No. 2) reaktiv, wobei sie und ihre Pt-Analoga in höherem Maße zu Isomerisierungen neigen.

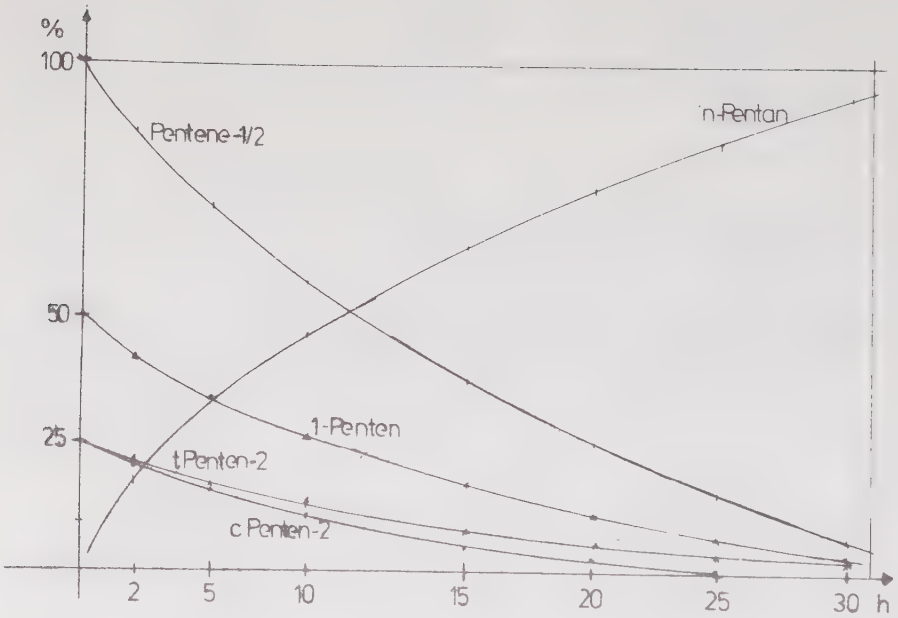
Die folgenden Diagramme (Abb. B 4 und 5) dienen zur Erhellung der Selektivitäten der Palladium- bzw. Platinpolymerkomplexe. Um Risiken, wie Aktivitätsverlsute des polymergebundenen Katalysators oder Metallkonzentrationsänderungen, von vorneherein auszuschalten, wurden die folgenden Versuche als Mischexperimente (vgl. Legende zu den Abb. B 4 und 5) durchgeführt.

Fall 1:

Mit No. 22 = $PdCl_2(P^*_5)_2$ (vgl. Tab. B 3) wurden 4 mM 1-Penten gleichzeitig mit je 2.4 mM Penten-2 cis- und trans hydriert und mittels GC die Produktverteilung in Abhängigkeit der Zeit bestimmt.

Pd-Konzentration: 3.7×10^{-4} Mol/l; Lsgm. = Dioxan; Hydrier. bei RT; 1 atm H_2.

Abbildung B 4:

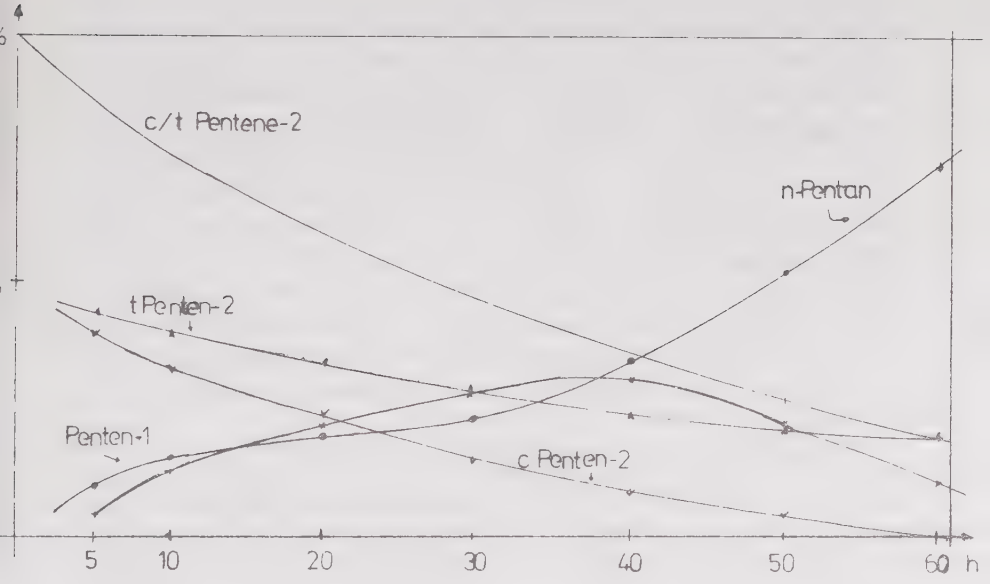


Aus der Abbildung B 4 läßt sich erkennen , daß cis Penten-2 schneller und vollständig hydriert wird (im Gegensatz zu trans Penten-2). Penten-1 müßte (vgl. B 4.5.2.) in längstens 3-5 h vollkommen hydriert sein - hier scheint die Isomerisierung der Alkene-1 dafür verantwortlich zu sein, daß dies nicht der Fall ist (Isomerisierung als Folge- bzw. Konkurrenz-reaktion). Wegen der hohen Pd-Beladung von No. 2 (vgl.Tab. B 3) wurden bereits nach 30 h 90 % Ausbeute an n-Pentan erreicht (für die restlichen 10 % waren nochmals 30 h erforderlich!).

Fall 2:

Mit No. 24 = $PtCl_2(P^*_3)_2$ (vgl. Tab. B 3) wurden je 4.7 mM cis und trans Penten-2 hydriert (bei 22° C und 1 atm H_2) und mittels GC die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.
Pt-Konzentration: 1.98×10^{-4} Mol/l; Lsgm. = Dioxan.

Abbildung B 5:



Die obige Abbildung B 5 zeigt, daß hier eine merkliche Isomerisierung zu Penten-1 während der Reaktion stattfindet. Darüberhinaus war eine ca. 2 1/2-stündige Induktionsphase

zu verzeichnen. Auch hier wird cis-Penten-2 schneller und vollständig umgesetzt als das trans-Isomere. Letzteres scheint nur ausgesprochen langsam zu Penten-1 isomerisiert zu werden. Nach über 90 h Reaktionsdauer waren noch Spuren von Penten-2 zu finden - eine vollkommene Hydrierung fand nicht statt.

4.5.4. Cycloolefine

Die Reaktivität der Cycloolefine sollte aufgrund der sterisch sperrigen Moleküle vergleichsweise zu den terminalen Alkenen geringer sein.

Anhand der Wasserstoffaufnahme-Kinetik in Abschnitt B 4.4.3. wurde bereits ein polymergebundener Rh-Katalysator (No. 34 - vgl. Tabelle B 3) für die Cyclohexen-Hydrierung vorgestellt. Letztere verläuft vollständig in 3-4 Stunden.

Als Selektivitätsmodell wurde die Hydrierung der beiden Cyclohexadiene (1.3 und 1.4) gewählt.
Leider stellte sich im Verlauf der Versuche mit drei verschiedenen polymeren Metallkatalysatoren (No. 42 b, No. 37, No. 33 - vgl. Tab. B 3), wobei jeweils 50 % Cyclohexadien-1.3 und -1.4 (d.h. je 4-5 mM) eingesetzt worden waren, heraus, daß die Katalysatoren sich nur als sehr geringfügig reaktiv erwiesen.

In 30 - 60 h werden lediglich 10 - 20 % Cyclohexadien -1.3 hydriert - das andere Substrat wird überhaupt nicht angegriffen, polymerisiert jedoch leicht zu einem nicht näher zu definierenden Oligomeren (im GC Peakverbreiterung bzw. -"verschmierung").
Die Teilhydrierung von Cyclohexadien-1.3 geht sofort weiter zum Cyclohexan, ohne daß Cyclohexen als Zwischenstufe im GC feststellbar gewesen wäre.
Obwohl nur eine geringe Produktausbeute an Cyclohexan zu verzeichnen war, erwiesen sich die eingesetzten polymergebundenen Katalysatoren in diesem Fall als selektiv gegenüber Cyclohexadien-1.3, zumal das 1.4-Isomere nicht hydriert worden war.

Trotzdem bestünde die Chance, dennoch die Hydrierbarkeit dieser beiden Substrate nachweisen zu können, wenn unter Druck (30 - 80 atm H_2) und bei erhöhter Temperatur im Stahlautoklaven gearbeitet werden würde.
Eine erfolgreiche, photochemisch induzierte Hydrierung der Cyclohexadiene mit $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ in Toluol bei 50° C schlägt W. STROHMEIER (188) vor. Auch hier liegen keine Erfahrungen mit polymergebundenen Katalysatoren vor.

4.5.6. Alkine

Die vollständige Hydrierung der C≡C-Dreifachbindung zur C-C-Einfachbindung erfolgt an allen heterogenen Platinmetall-Katalysatoren stufenweise über die C=C-Doppelbindung.
Von besonderem praktischem Interesse jedoch ist die selektive Hydrierung der Dreifachbindung zur olefinischen Doppelbindung, für die besonders heterogene Palladiumkatalysatoren geeignet sind. Während bis 1930 noch vielfach C. PAAL's kolloidale Pd-Katalysatoren (185) für diesen Zweck gebräuchlich waren, sind in der Folge eine Reihe von heterogenen Palladiummetall-katalysatoren (187), wie z.B. LINDLAR's Katalysator (= Pd auf $CaCO_3$, bleivergiftet, ggf. unter Zusatz von Chinolin zur Erhöhung der Selektivität; 186), zur selektiven Hydrierung im Labor eingesetzt worden.

Die cis-Stereoselektivität der partiellen Hydrierung disubstituierter Alkine wird vielfach zu synthetischen Zwecken ausgenützt, wobei milde Reaktionsbedingungen (niedrige Drucke und Temperaturen, kurze Hydrierzeiten) angewendet werden. Solange die Aktivzentren des Katalysators mit genügend Alkin-Dreifachbindungen besetzt sind, können die entstandenen cis-Olefine nicht weiter zu n-Alkanen hydriert bzw. zu den thermodynamisch stabileren trans-Olefinen isomerisiert werden.

Erwartungsgemäß werden Alkine mit terminaler Dreifachbindung schneller als solche mit interner C≡Bindung hydriert; darüber-

hinaus werden beide schneller hydriert als die entsprechenden Doppelbindungen von Olefinen in kompetitiven Prozessen.
Über die Hydrierung von Alkinen mit polymergebundenen Katalysatoren ist wenig berichtet worden.
R.H. GRUBBS et al. (15 a) erhielten bei der versuchten Hydrierung von Hexin-1 mit an substituiertem Polystyrol gebundenem ($TiCp_2Cl_2$) nur ein nicht weiter definiertes Polymer.

W.O. HAAG und D.D. WHITEHURST von der Mobil Oil Corp. (189) hingegen heterogenisierten $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ und $Pd(NH_3)_4Cl$ an einem Kationenaustauscherharz (Amberlite ® -15), reduzierten den Katalysator und hydrierten Hexin-1. Bereits nach 20 Minuten war Hexin-1 zu 95 % in Hexen-1 und 5 % n-Hexan umgewandelt. Mit dem üblichen Pd/Aktivkohle-Katalysator wäre die Hydrierung zwar schneller verlaufen, nicht jedoch auf der Stufe der Alkene stehengeblieben.

Eigene Versuche mit Palladium- und Platinkatalysatoren, gebunden an diphenylphosphinsubstituierte lösliche Polystyrole, ergaben ein ähnliches Bild:

Beispiel 1:
Mit No. 21 = $PdCl_2(P^*_5)_2$ (vgl. Tabelle B 3) wurden 10 mM Pentin-1 bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 hydriert.
Pd-Konzentration: 3.6×10^{-3} Mol/l; Lsgm. = Dioxan.

Die Produkteverteilung dieser Hydrierung zu verschiedener Zeit gibt Tabelle B 7 wieder:

Tabelle B 7:

	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	120 Min.
Pentin-1	50 %	33 %	-	-	-
Penten-1	48 %	60 %	90 %	70 %	20 %
c/t Penten-2	-	2 %	3 %	13 %	40 %
n-Pentan	1-2 %	5 %	7 %	17 %	40 %

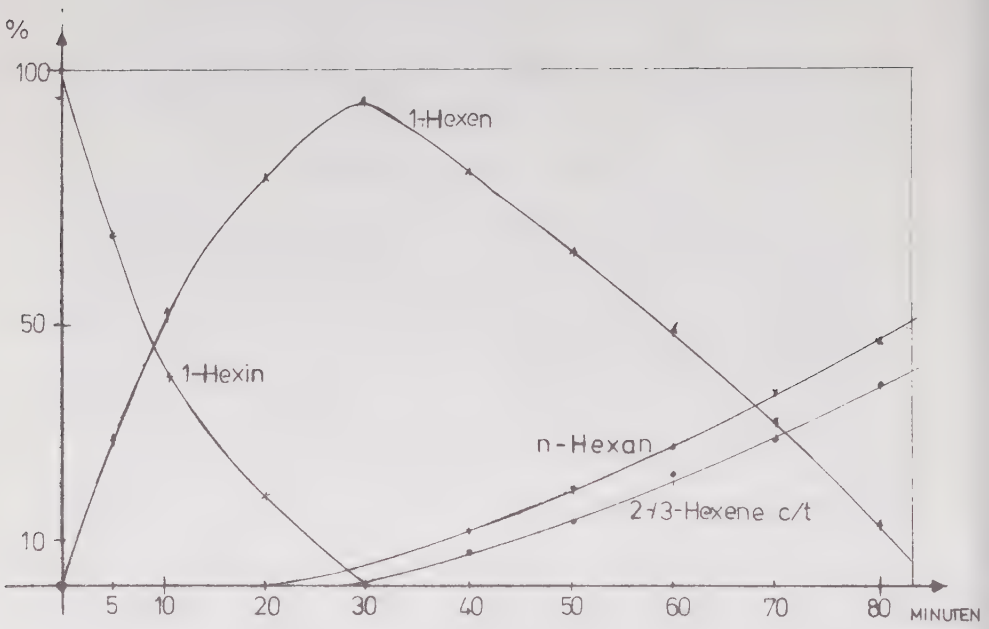
So ist in 40 - 45 Minuten die partielle Hydrierung des Alkins zum Alken abgeschlossen, die Isomerisierung des Penten-1 zum Penten-2 beginnt gerade und die vollständige Hydrierung bis zur n-Pentan-Stufe hält sich mit 5-7 % in Grenzen. Je länger hydriert wird, umso geringer wird die Ausbeute an Alken-1, wohingegen, speziell im Fall der Pd-Katalysatoren, verstärkt die ausgedehnte Isomerisierung und in der Folge eine, wenn auch langsame, Durchhydrierung zum n-Alkan auftreten.

Im folgenden Beispiel, diesmal mit einem kernsubstituierten Diphenylphosphinpolystyrol als Träger für Palladiumkatalysatoren, wird der oben gewonnene Eindruck noch verstärkt. Ohne das Ergebnis - es ist in Abb. B 5 graphisch dargestellt - vorwegnehmen zu wollen, läßt sich hier eine ausgeprägte Selektivität der polymergebundenen Katalysatoren gegenüber Alkinen, sowie ein kleiner Effekt der Ankergruppierung des Polymerträgers auf die Reaktivität des Katalysators, feststellen.

Beispiel 2:

Mit No. 42 a = $PdCl_2(P^*_{37/2})_2$ (vgl. Tabelle B 3) wurden 8.89 mM (= 1 ml) Hexin-1 bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 hydriert (Pd-Konzentration: 3.9×10^{-4} Mol/l; Lsgm. = Dioxan).

Abbildung B 5:

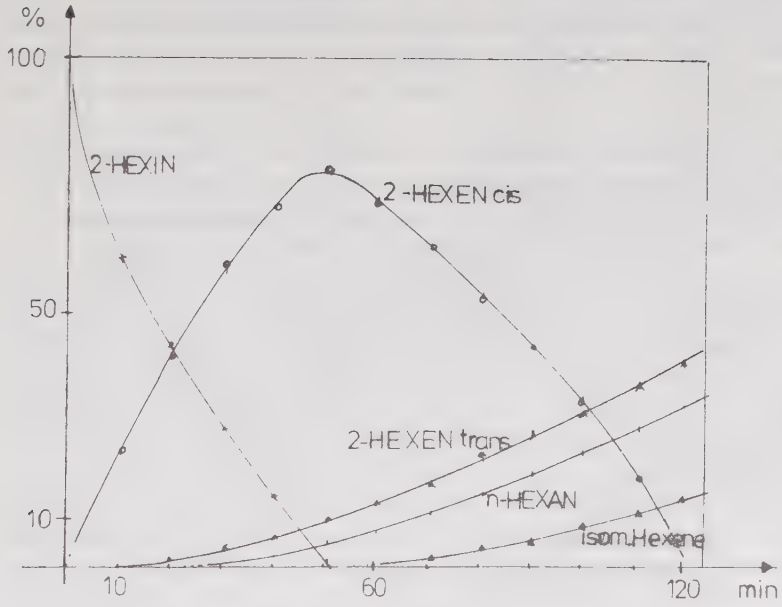


Hier ist die teilweise Hydrierung des Hexin-1 zum Hexen-1 schon nach 30 Minuten abgeschlossen - zu derselben Zeit finden sich ca. 5 % n-Hexan und Spuren von c/t Hexen-2. In der Folge wird Hexen-1 zu n-Hexan weiterhydriert und zu einem nicht unbeträchtlichen Teil zu Hexen-2 und -3 isomerisiert.

Mit demselben Katalysator (No. 42 a = $PdCl_2(P^*_{37/2})_2$ (vgl. Tabelle B 3) wurde bei gleichen Konzentrationen und Bedingungen wie Beispiel 2 Hexin-2 hydriert. Erwartungsgemäß verlief die partielle Hydrierung zum cis-Alken langsamer (50 Minuten) (vgl.Abb. B 6) - die weitere Reduktion zum

n-Alkan erfolgte wie in Abschnitt B 4.5.3. beschrieben.

Abbildung B 6:

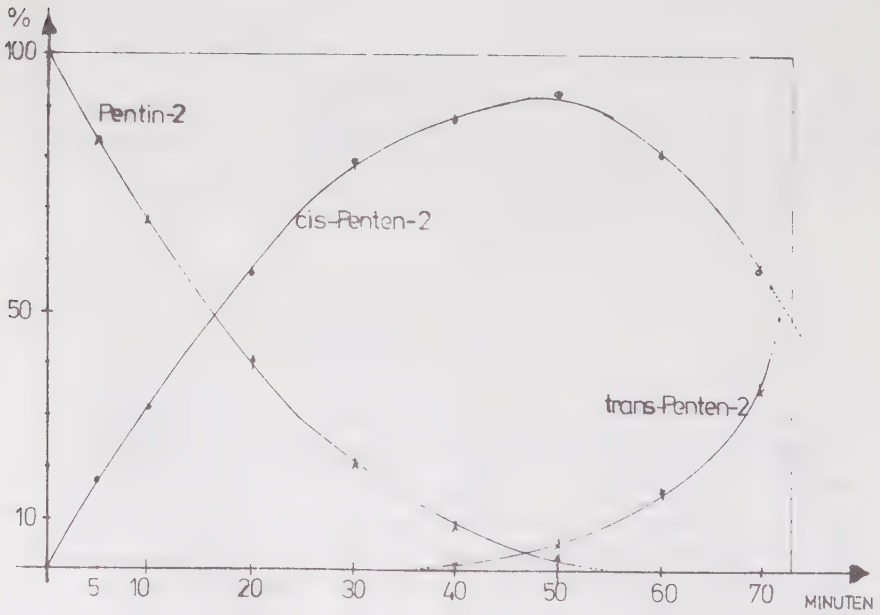


Polymergebundene Platinkatalysatoren, wie z.B. $PtCl_2(P^*_3)_2$ (= Kat. 9 b) erwiesen sich, ähnlich wie entsprechende Rhodiumkomplexe, als sehr wenig reaktiv: z.T. traten Induktionsphasen von 30 - 50 Minuten auf, im Fall der Rhodiumkomplexe ging die Hydrierung sofort weiter zu den n-Alkanen. Bei den Platinkatalysatoren ergab sich ein schwer zu analysierendes Gemisch von isomeren Alkinen und Alkenen.

Als sehr selektiver Katalysator hingegen zeichnete sich ein polymergebundener Rutheniumkomplex, nämlich Dichlorotris-(triphenylphosphin)ruthenium, äquilibriert mit Ⓟ-CH_2-PPh_2, aus.
Mit $Ru(PPh_3)_{3-n}Cl_2(P^*_4)_n$ (= Kat.Nr. 35) konnte Pentin-2 in ca. 50 Minuten selektiv zu cis Penten-2 hydriert werden, ohne daß in der Folge zum n-Pentan weiterhydriert worden wäre.
Allerdings wurde cis-Penten-2 zu trans-Penten-2 isomerisiert.

Die untenstehende Abbildung B 7 gibt den Verlauf der Hydrierung von 10 mM Pentin-2 (bei Raumtemperatur und 1 atm H_2) mit $Ru(PPh_3)_{3-n}Cl_2(P^*_4)_n$ (Kat.Nr. 35, vgl. Tab. B 3), gelöst in 50 ml Dioxan (Ru-Konzentration: 6.5×10^{-4} Mol/l), wieder:

Abbildung B 7:



Die vorstehenden Einzelbeispiele zur Reaktivität und Selektivität der polymergebundenen Katalysatoren gegenüber Alkenen, Cycloolefinen und Alkinen zeigen, daß die bisher noch wenig untersuchten Palladium- und Platinkatalysatoren am polymeren Träger durchaus in ihrem "Leistungsvermögen" vergleichbar sind mit den bekannteren, allerdings an unlöslichem Polystyrol heterogenisierten Übergangsmetallkomplexen. In verschiedenen Einzelfällen, z.B. in den oben beschriebenen Alkinhydrierungen, sind die Katalysatoren an löslichen Polymerträgern sehr selektiv und (unerwartet) reaktiv.

4.6. Einflüsse der Lösungsmittel und der Ankergruppierung auf die Hydrierung

Neben 1,4-Dioxan, das fast ausschließlich in den Untersuchungen zur Reaktivität und Selektivität (vgl. B 4.5.) verwendet worden ist, kamen gelegentlich auch andere Lösungsmittel wie z.B. Benzol, Tetrahydrofuran und Chloroform zum Einsatz.
Diese Lösungsmittel ergaben nur unwesentliche Änderungen in der Reaktivität der polymergebundenen Katalysatoren. So läßt sich zum Beispiel bei der Hydrierung von Alkenen mit internen Doppelbindungen in Benzol die Induktionsphase bei Pd- und Pt-komplexen etwas verringern, ansonsten ist das Hydrierverhalten jedoch vollständig vergleichbar mit den Ergebnissen in Dioxan. Bei Voruntersuchungen zur C_{18}-dien-Hydrierung erwiesen sich die Pd/Sn-Katalysatoren (und ihre Pt/Sn-Analoga, vgl. Tab. C 6) nur in Chloroform als hydrieraktiv, wobei hier die Vermutung naheliegt, daß die Substrate für dieses Verhalten verantwortlich sind.
Im Gegensatz zu den "Solid-Phase"-Katalysatoren, die ihre Reaktivität erst nach entsprechender Freisetzung der katalytischen Aktivzentren durch Schwellung nur in wenigen polaren Lösungsmitteln entfalten können, sind die löslichen LP-Katalysatoren, ähnlich den löslichen Komplexen, unabhängig vom Lösungsmittel anwendbar und reaktiv.

Die LP-Homogenkatalysatoren sind nur in einer Reihe organischer Lösungsmittel löslich, aber sie sind nicht, wie die SP-Heterogenkatalysatoren, abhängig von der Art des Lösungsmittels und der je Lösungsmittel verschiedenen Schwellung der polymeren Matrix. Je nachdem wie das Lösungsmittel die Poren des Polystyrolharzes "öffnet" und damit den katalytisch wirkenden Metallkomplex für das Substrat zugänglich macht, läßt sich - zudem in Abhängigkeit der Größe des Substrats - eine Reaktivität konstatieren oder nicht.

Die LP-Katalysatoren hingegen als echte homogene Komplexe müssen nicht den Gesetzen der Diffusion gehorchen. - Die Zugänglichkeit der Metallkomplexe für die Substrate ist aufgrund der kinetischen Äquivalenz der Aktivzentren in jedem Lösungsmittel gewährleistet (sofern in diesem der Polymerträger mit kovalent gebundenem Komplex löslich ist).
In Abschnitt B 4.5.6., bei der Hydrierung von Alkinen, ergab sich ein einziger Hinweis auf den Einfluß der Ankergruppierungen am löslichen Polystyrol: der kernsubstutuierte Palladium-Katalysator erwies sich (bei vergleichbaren Substraten) als reaktiver gegenüber dem benzyldiphenylphosphinsubstituierten Polymerträger.

5. Vergleiche Schutzkolloid-, lösliche und unlösliche Polymerübergangsmetallkomplexe

In diesem Abschnitt sollen einige Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe diskutiert und die mit ihnen erzielten Ergebnisse in Relation zu einigen "Solid"-Heterogen- bzw. "Liquid-Phase"-Homogen-Katalysatoren gesetzt werden.

Zuvor noch ein paar einführende Bemerkungen zu den Schutzkolloidübergangsmetallkomplexen.

5.1. Allgemeines zu Schutzkolloid-Metallkomplexen

Bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts berichteten C. PAAL und C. AMBERGER (197) über kolloidale Metalle der Platin-

gruppe. Aus Albumin trennten sie durch Säurebehandlung die "Protalbinsäure" ab und nahmen die wasserlösliche Fraktion, die "Lysalbinsäure" als Schutzkolloid. Nach dem Suspendieren der Übergangsmetalloxide in einer alkalischen Lysalbinsäure lösung, reduzierten sie z.B. mit Hydrazinhydrat und dialysierten die Schutzkolloidkomplexe zur Abtrennung von Reaktionsüberschüssen. Die kolloidalen Pd-, Pt- und Ir-Hydrosole lassen sich in fester, wasserlöslicher Form gewinnen.

Fällt man die Metalle durch Säuren aus, kann man sie in Alkali unter Rückgewinnung der ursprünglichen Eigenschaften wieder lösen. Hydrierungen mit diesen Katalysatoren verliefen unter sehr milden Bedingungen schnell und quantitativ und zeigten sogar gewisse Selektivität im Vergleich zu den damals gebräuchlichen heterogenen Katalysatoren.
Ungefähr 30 Jahre waren die Hydrosol-Metallkomplex-Katalysatoren im Einsatz bis sie wegen ihrer offensichtlichen Nachteile, z.B. nur einmalige Verwendung, langwierige Aufarbeitung, Anwendung praktisch nur in wässrigen Lösungen, schwieriger Abtrennung vom Reaktionsgemisch von den heterogenen Katalysatoren abgelöst wurden.
Aber man wollte sich doch nicht vollständig von den Schutzkolloid-Metallkomplexen trennen. Aufgrund der sehr hohen Aktivität und der für katalytische Zwecke offensichtlich sehr günstigen Verteilung der aktiven Species, entwickelten L.D. RAMPINO und F.F. NORD (197 b-c) in den frühen Vierzigerjahren auf der Basis von Polyvinylalkohol und dessen Derivaten eine Reihe synthetischer, hochpolymerer Katalysatoren mit Palladium- und Platinkomplexen.
Die wesentlichen Neuerungen gegenüber den PAAL'schen Hydrosolen bestand in der nunmehr gewährleisteten Reproduzierbarkeit der Katalysatorzusammensetzung und dessen Eigenschaften und in der Abkehr von den "natürlichen" Schutzkolloiden unter Hinwendung auf synthetische Polymere, die zudem in organischen Lösungsmitteln einsetzbar waren (197 a).
Neben Polyvinylalkoholals synthetischem Schutzkolloid wurden

auch Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat und Polymethylacrylat untersucht - im allgemeinen war PVA am zufriedenstellendsten (197 b-c, 198). Man stellt diese Katalysatoren durch Zugabe einer Suspension des Schutzkolloids in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Lösung des Übergangsmetallkomplexes im gleichen Lösungsmittel her. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Wasserstoff reduziert - aus dem Metallsalz wird das mikrodisperse Metall. Gelegentlich ist bei diesem Schritt ein basischer pH erforderlich. Bei der Hydrierung z.B. von Nitrobenzol (197 a, c) mit Pd-PVA bzw. Pt-PVA zeigte es sich, daß die katalytische Aktivität von der Konzentration des Schutzkolloids abhängig ist (max. Aktivität bei einem Pd/PVA-Verhältnis von 1:25 bzw. einem Pt/PVA-Verhältnis von 1:10). Als Lösungsmittel benutzten F.F. NORD et al. Äthanol bzw. Aceton, mit 5 - 10 Vol. % Wasser versehen, für ihre Hydrierungen.

O.A. TYURENKOVA et al. (199 a-b) untersuchten Polyvinylalkohol- und Polyacrylsäure- stabilisierte Palladiumkomplexe hinsichtlich ihrer Aufbewahrungsstabilität, ihrem Verhalten gegenüber Katalysatorgiften und Temperaturen.

Wir haben bei allen oben erwähnten Katalysatoren gesehen, daß das lyophobe Disperskolloid, das katalytisch aktive Metall oder durch das Hydro- bzw. Organosol, die Lysalbinsäure oder die synthetischen Polymere, (beide in Form von lyophilen Molekülkolloiden) stabilisiert wird.

Die in dieser Arbeit beschriebenen LP-Homogenkatalysatoren bilden als Molekülkolloide (202) in organischen Lösungsmitteln lyophile Organosole. Nun tritt bei den an lösliche Polystyrole fixierten homogenen Platin- und Palladiumkomplexe während der Wasserstoffaktivierung ein intensiver Farbwechsel auf - ein Anzeichen für den Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls. Obwohl die Lösung des reduzierten Polymerkatalysators vollkommen homogen ist, muß man, speziell bei hohen Metallkonzentrationen am Polymerträger annehmen, daß die kovalent gebunde-

nen Metallkomplexe (im Gs. zu dem o.ä. PVA-Pd-Kat.) möglicherweise kolloidal vorliegen und durch das Linearkolloid geschützt stabilisiert werden.
Durch Cyanidkomplexierung läßt sich das kolloide Metall nicht entfernen - der Metallgehalt des Polymers bleibt nahezu unverändert. Eine Lösungsmittelextraktion ist wegen des löslichen Polymerträgers nicht durchführbar. Erhitzen von Pd-/Polymerlösungen führt bei ca. 60° C zur teilweisen irreversiblen Ausflockung von Polymer und Metallkomplex. H. BRUNER und J.C. BAILAR (133 a-b), sowie C.U. PITTMAN et al. (99 e) und jüngst F. HOJABRI (203), die alle mit unlöslichen Polystyrolträgern, woran verschiedene Palladkum- und Platinkatalysatoren kovalent gebunden waren, arbeiteten, machten ähnliche Beobachtungen. Allerdings konnten PITTMAN und BAILAR nachweisen, daß ihre Metallkomplex-Polymere bei der Flüssig-Fest-Extraktion 10-30 % ihres ursprünglichen Metallgehalts einbüßten bzw. durch KCN-Behandlung (bei ca. 80° C!) bis zu 60 % verloren.

Da sich möglicherweise durch Vergleich der LP-Homogenkatalysatoren mit den Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexen Hinweise auf den kolloiden bzw. nicht kolloiden Charakter des Metallkomplexes am polymeren löslichen Träger ergaben, wurden zunächst einige Schutzkolloidkomplexe dargestellt.

5.2. Darstellung der Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe

Die Darstellung der Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe erfolgt nach (197 b) modifiziert (vgl. C 2.4.).

Die braune, kolloide Lösung (ein Gemisch von lyophilem Molekülkolloid und dem lyophoben Dispersionskolloid) kann in Wasser ultrafiltriert werden - das Filtrat zeigte trotz empfindlicher Nachweisreaktionen (qualitative Tüpfelanalyse mit Dimethylglyoxim und anderen organischen Nachweisreagenzien) kein freise Metallsalz an.
Für die folgende Hydrierung ist jedoch die Ultrafiltration nicht erforderlich, da keine Reagensüberschüsse zu entfernen sind.

Bei der Wasserstoffaktivierung wird die bräunliche, kolloidale Lösung augenblicklich schwarz. Das Substrat wird in Lösung zugegeben und die Hydrierung in üblicher Weise durchgeführt.
Bei den PVA-Lösungen ist darauf zu achten, daß diese nicht zu lange (> 2 Wochen) herumstehen. Das Molekülkolloid altert - es sind irreversible Ausflockungen festzustellen, die zwar filtrierbar sind, aber nicht mehr in Lösung (selbst bei verändertem pH nicht!) gehen.

Analog zu obiger Darstellung wurden auch Palladium- bzw. Platinschutzkolloide auf der Basis Polyacrylsäure oder Polyacrylsäuremethylester hergestellt.

5.3. Darstellung unlöslicher Polymer-Übergangsmetallkomplexe

Die Funktionalisierung der "Solid-Phase"-Polymerträger für die Übergangsmetallkomplexe wurde, ausgehend von chlormethylierten "Bio-Beads" SX 1 bzw. SX 2 (mesh size 200 - 400; Bio-Beads = neutrales, poriges Styrol-Divinylbenzol-Copolymer; 1.34 meq/g Chlor; zu ca. 2 % vernetzt) in Anlehnung an (92) analog der in Abschnitt C 2.2. c) näher erläuterten Methode durchgeführt.
Der Phosphorgehalt der Polymers "Bio-Beads SX 1" betrug 3.4 Gew. %, derjenige des Polymers "Bio-Beads SX 2" 2.05 Gew. %. Die Phosphorbeladung konnte offensichtlich wegen der sterischen Hinderung der starren polymeren Matrix nicht die Werte der Chlorbeladung des Ausgangspolymers erreichen.

Die Übergangsmetallkomplexe am substituierten unlöslichen Träger werden prinzipiell wie unten bei C 2.3. beschrieben durch Äquilibrieren erzeugt. Im Gegensatz zu den löslichen Polymerträgern muß man länger (2 - 3 d) reagieren lassen, statt Dioxan Benzol verwenden (bessere Quellungseigenschaften in diesen Lösungsmitteln) und unter Rückflußbedingungen arbeiten. Anstelle der Ultrafiltration wird unter Stickstoffspülung abfiltriert, der Rückstand mit 2 x 30 ml absolutem Äthanol und 1 x 50 ml absolutem Diäthyläther gewaschen und über P_4O_{10} im Hochvakuum getrocknet (vgl. Abschnitt C 2.3. c

mit Tabelle C 7). Platin-beladene Bio-Beads sind grau-beige, Palladium-beladene hingegen zitronengelb.

5.4. Vergleiche im Hydrierverhalten

Um einen Vergleich im Hydrierverhalten zwischen den Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexen und den an unlösliche bzw. lösliche Polymerträger gebundenen Metallkomplexen anstellen zu können, müßten gleiche Substrate eingesetzt werden. Leider sind Olefine in den für die Schutzkolloidkomplexe ausschließlich in Frage kommenden wässrigen bzw. wässrig-äthanolischen Systemen nicht löslich respec. mit diesen nicht mischbar. Andererseits sind die polymergebundenen Katalysatoren nicht reaktiv gegenüber wasserlöslichen Substraten wie ungesättigten Alkoholen oder Säuren.

Aus diesen Gründen können für die Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe lediglich Angaben zur Wasserstoffaufnahme und zu den Produktausbeuten gemacht werden. Sehr komplex ist es, bei den Schutzkolloidsystemen exakt die Ausbeuten an Produkt zu bestimmen, da kolloidale Lösungen vom Produkt bzw. unumgesetzten Substrat in der Mehrzahl der Fälle schlecht abzutrennen sind. Möglichkeiten der Abtrennung liegen in der Destillation, in der Ausfällung des Kolloids durch Säure, sofern möglich, und gegebenenfalls in elektrolytischen Verfahren.

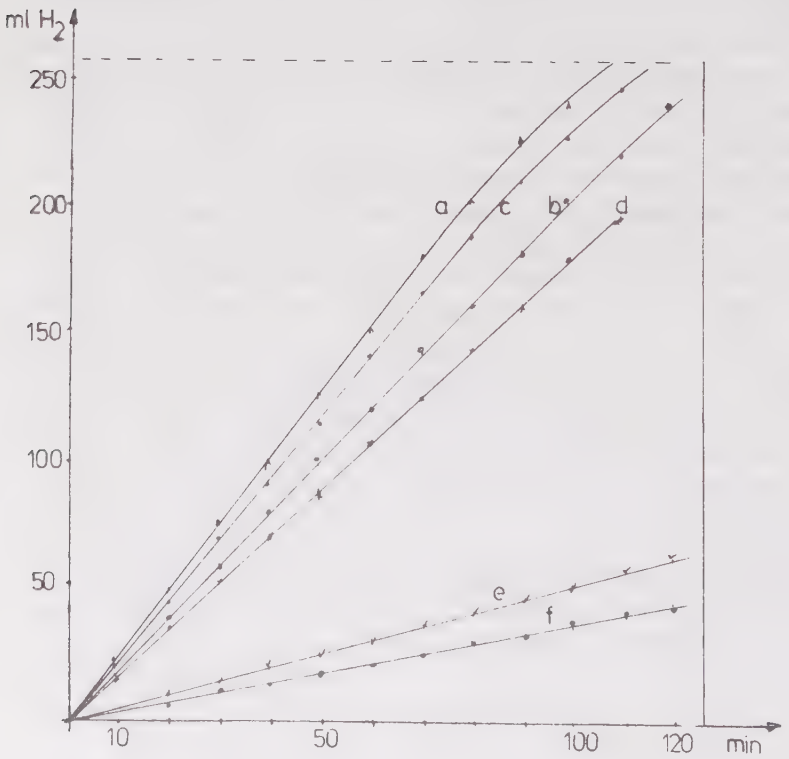
Ohne daß hier bei den betrachteten Fällen eine geeignete Abtrennungsprozedur gesucht und eine entsprechende analytische Bestimmung der Produktausbeute entwickelt worden wäre, läßt sich die Wasserstoffaufnahme als Indikator für eine vollständige oder teilweise Hydrierung der Substrate einsetzen.

Beispiel 1:
Die untenstehende Abbildung B 8 gibt die Wasserstoffaufnahmekinetik der Hydrierung von 0.01 M Maleinsäure mit folgenden Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexen wieder:

a) PVA_1 x $PdCl_2$ (Pd-Konz. = 7×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O
b) PVA_2 x $PdCl_2$ (Pd-Konz. = 7×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O/EtOH (1 : 1)
c) PVA_1 x $PtCl_2$ (Pt-Konz. = 5.5×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O
d) PVA_2 x $PtCl_2$ (Pt-Konz. = 5.5×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O/EtOH (1 : 1)
e) Polyacrylsäure x $PdCl_2$ (Pd-Konz. = 1.7×10^{-3} Mol/l) in 50 ml EtOH
f) Polyacrylsäuremethylesterx $PdCl_2$ (Pd-Konz. = 1.14×10^{-3} Mol/l) in 50 ml EtOh

bei 22 ° C und 1 atm H_2 wieder.

Abbildung B 8:



Aus der obigen Abb. B 8 erkennt man, daß

1) das Palladium-Schutzkolloid reaktiver als das Pt-Analog ist (Kurven a und c)
2) in H_2O schneller hydriert wird als in einer 1 : 1 Mischung H_2O-EtOH (Kurven b und d)
3) die Polyacrylsäure- bzw. Polyacrylsäuremethylester nur wenig reaktiv (Kurven e und f) sind
4) Schutzkolloidmetallkomplexe ohne Induktionsperiode sofort Wasserstoff aufnehmen.

Die Betrachtung nur eines Substrats bei Schutzkolloidkomplexen könnte einseitig sein. Aus diesem Grund wurde ein anderes ungesättigtes Substrat, zudem aus einer anderen Substanzklasse, gewählt.

Im folgenden Beispiel 2 wurden 1.5 ml (≙ 1.2 g ≙ 0,05 M) Allylalkohol bei 22° C und 1 atm H_2 hydriert. Neben den bereits oben eingesetzten Polyvinylalkohol-Schutzkolloiden - diesmal jedoch in wässriger Lösung, wurde auch ein Palladium-Sol (Fa. Degussa - ohne Angabe des Kolloidtyps) eingesetzt. Das Polyacrylsäuremethylester-$PdCl_2$-Schutzkolloid sollte ein weiteres Mal getestet werden.
Hier im einzelnen die verwendeten Schutzkolloidkomplexe und ihre Konzentrationen:

a) Pd-Sol (10 mg in 100 ml ≙ 9.4×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O
b) PVA_1 x $PdCl_2$ (7×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O
c) PVA_1 x $PtCl_2$ (5.5×10^{-4} Mol/l) in 50 ml H_2O
d) Polyacrylsäuremethylester x $PdCl_2$ (1.14×10^{-3} Mol/l) in 50 ml H_2O

Abbildung B 9 gibt die Wasserstoffaufnahmekinetik zu Beispiel 2 wieder.

Abbildung B 9:

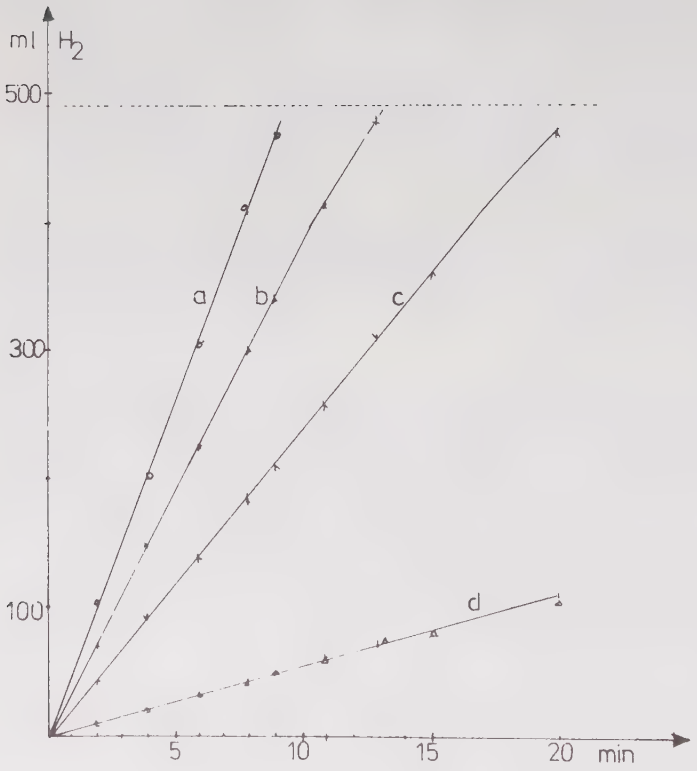


Abbildung B 9 bestätigt im wesentlichen die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit den Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexen. Vergleichsweise zum Substrat Maleinsäure

geht die Allylalkoholhydrierung schneller vonstatten. Extrem schnell verläuft die Hydrierung mit dem Palladium-Sol - hier liegt das reaktive Metall offensichtlich in einer noch günstigeren Verteilungsform vor als das bei den synthetisierten Schutzkolloid-Metallkomplexen der Fall ist. Polyacrylsäuremethylester x $PdCl_2$ zeigte auch hier wenig Aktivität.

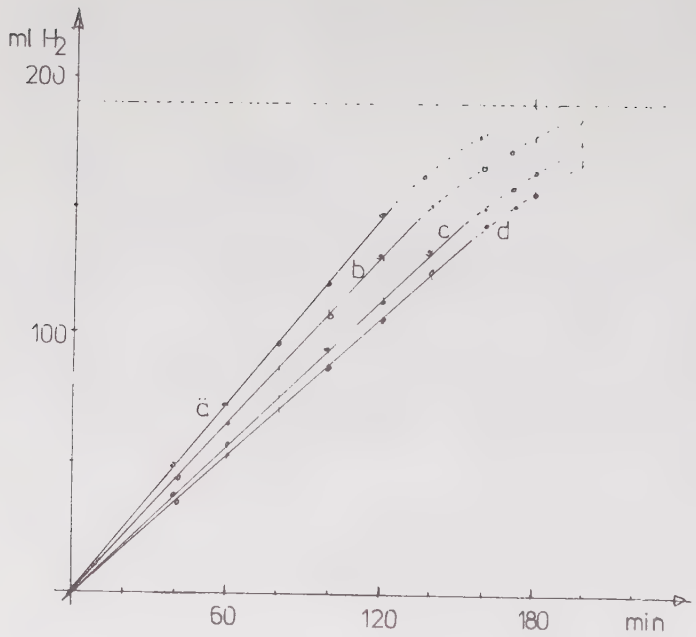
Wir wollen nun untersuchen, ob die Metallkomplexe, die an unlösliche bzw. lösliche Träger gebunden sind, ein mit den Schutzkolloidkomplexen vergleichbares Hydrierverhalten aufweisen. Auf die Gründe, die gleichen Substrate nicht verwenden zu können, war bereits oben eingegangen worden.

Im Beispiel 4 werden jeweils ein löslicher Palladiumpolymerkomplex und ein unlöslicher polymergebundener Palladiumkomplex vergleichbarer Beladung gegenübergestellt - analog entsprechende Platinkomplexe.
Als Substrat wurde jeweils 1 ml (≙ 8 mM) Hexen-1 gewählt - die Reaktionsbedingungen, Temperatur (22° C) und 1 atm H_2O, sind gleich - desgleichen das Lösungsmittel (50 ml Benzol). Eingesetzte Katalysatoren (vgl. Tabellen B 3 und C 7):

a) No. 6 = $PdCl_2(P^*_3)_2$
   (Pd-Gehalt = 2.04 Gew. %; Konz. = 5.2×10^{-4} M/l)
b) Biobeads SX-1 x $PdCl_2$
   (Pd-Gehalt = 1.9 Gew. %; Konz. = 5.48×10^{-4} M/l)
c) No. 43 = $PtCl_2(P^*_{37/2})$
   (Pt-Gehalt = 2.4 Gew. %; Konz. = 1.02×10^{-4})
d) Biobeads SX 1 x $PtCl_2$
   (Pt-Gehalt = 2.4 Gew. %; Konz. = 0.98×10^{-4})

Die folgende Abbildung B 10 gibt die Wasserstoffaufnahme der in Beispiel 4 eingesetzten, an lösliche (a) + c)) und unlösliche (b) + d)) Polymerträger gebundenen Katalysatoren wieder:

Abbildung B 10:



Die obige Abbildung B 10 zu dieser Testserie zeigt, daß die Hydriergeschwindigkeiten von Palladium- und Platinkomplexen, gebunden an lösliche und unlösliche Polymerträger, sich nur relativ geringfügig voneinander unterscheiden (die Differenz beträgt ca. 0.2 ml H_2 pro Minute). Trotzdem erweisen sich die an lösliches Polystyrol gebundenen Komplexe als etwas reaktiver aufgrund der um ca. 20 % größeren Hydriergeschwindigkeit. Offenbar sind die heterogenen, an unlösliche Polymere gebundenen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivzentren kinetisch nicht äquivalent.

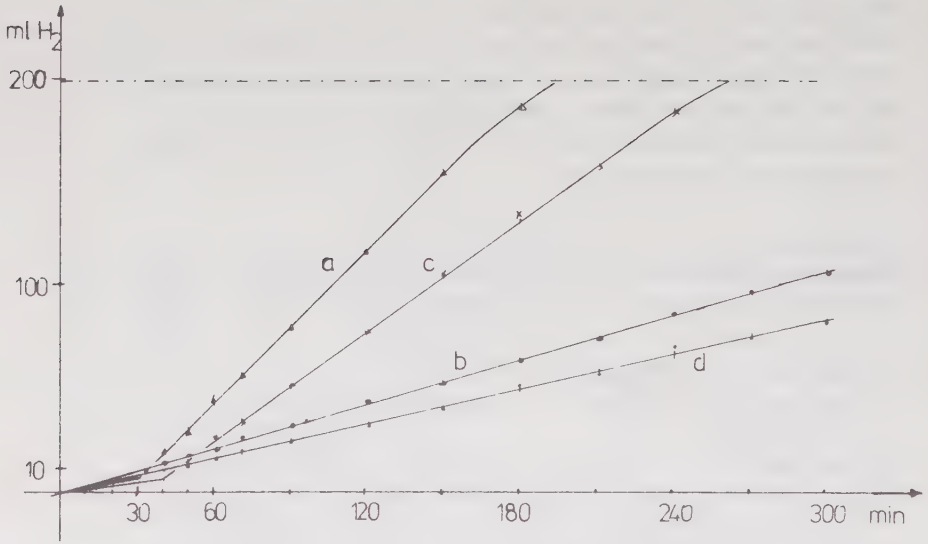
Daneben erweisen sich die Platinkomplexe gegenüber ihren Palladiumanaloga (unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen) als reaktiver - das Substrat/Pt-Verhältnis beträgt 780 gegenüber 150 bei Palladium.
In einer letzten Testserie - erneut unter Gegenüberstellung löslicher und unlöslicher Polymer-Übergangsmetallkomplexe - sollen die Unterschiede im Hydrierverhalten mit einem, im Vergleich zum Hexen-1 "sperrigen" Substrat, dem Cyclohexen herausgearbeitet werden.

Beispiel 5:
Reaktionsbedingungen: 22° C, 1 atm H_2, 50 ml Benzol, 8.4 mM Cyclohexen. Eingesetzte Katalysatoren (vgl. Tabellen B 3 und C 7).

a) No. 17 = $PdCl_2(P^*_{VS2})_2$
   (Pd-Gehalt = 1.25 Gew. %; Konz. = 3.5×10^{-4} Mol/l)
b) Biobeads SX2 x $PdCl_2$
   (Pd-Gehalt = 1.2 Gew. %; Konz. = 3.35×10^{-4} Mol/l)
c) No. 25 = $PtCl_2(P^*_4)_2$
   (Pt-Gehalt = 1.5 Gew. %; Konz. = 3.15×10^{-4} Mol/l)
d) Biobeads SX2 x $PtCl_2$
   (Pt-Gehalt = 1.55 Gew. %; Konz. = 3.3×10^{-4} Mol/l)

Die Wasserstoffaufnahme mit den in Beispiel 5 eingesetzten "SPM"- und "LPM"-Katalysatoren ist in Abbildung B 11 wiedergegeben:

Abbildung B 11:



Aus der obigen Abbildung B 11 läßt sich entnehmen, daß die Hydriergeschwindigkeiten der an lösliche Polymerträger gebundenen Palladium- und Platinkomplexen gegenüber den heterogenisierten Übergangsmetallkomplexen, die an vernetzte, unlösliche Polystyrole fixiert sind, erheblich voneinander differieren.

Die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bei den unlöslichen Polymerträgern dürfte auf die erschwerte Zugänglichkeit des Aktivzentrums für das (vergleichsweise zu Hexen-1) "sperrige" Substrat Cyclohexen zurückzuführen sein. Hier tritt die kinetische Inäquivalenz der unlöslichen polymergebundenen Katalysatoren gegenüber den löslichen, polymergebundenen

Metallkomplexen klar hervor. Die Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz liegt für die Pd-Komplexe durchschnittlich bei 0.4 ml H_2/Minute und für die Pt-Komplexe bei ca. 0.18 ml H_2/Minute.
Betrachtet man wieder das Substrat/Pt- bzw. -Pd-Verhältnis, so zeigt es sich, daß Platin mit 260 gegenüber Palladium mit 170 (bei fast vergleichbaren Metallkonzentrationen) um ca. 35 % reaktiver ist, wenngleich auch bei (gegenüber dem Pd-Komplex) geringerer Reaktionsgeschwindigkeit.

Auf die beobachtete Induktionsphase von 30 - 40 Minuten für die polymergebundenen Komplexe wurde bereits in Abschnitt B 4.4.3. hingewiesen.

Durch Vergleich der Ergebnisse aus den Schutzkolloidexperimenten mit denjenigen aus den Hydrierversuchen mit löslichen und unlöslichen Polymerträgern erhält man folgendes Bild:

a) Die Schutzkolloid-Metallkomplexe, speziell die entsprechenden Polyvinylalkohol-komplexe, sind - in Abhängigkeit von den Substraten sehr schnell hydrierende Katalysatoren. Die Wasserstoffaufnahme liegt - sieht man von den ungeeigneten Polyacrylsäure- und Polyacrylsäuremethylester-Schutzkolloiden einmal ab - im Bereich von 2.5 - 40 ml/Minute für die getesteten Substrate.
Lösliche, polymergebundene Katalysatoren weisen hierfür demgegenüber bereits Werte zwischen 0.8 und 7 ml H_2/Minute auf. Bei den unlöslichen, polymergebundenen Katalysatoren sinken die Werte bereits auf 0.4 bis 1.1 ml H_2/Minute ab.
Aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt sich, daß die Aktivzentren der einzelnen Katalysatoren für Substrate nicht gleich zugänglich sind. Mit anderen Worten: die Schutzkolloid- und die löslichen polymergebundenen Katalysatoren weisen eine bessere kinetische Äquivalenz auf als die unlöslichen, heterogenisierten Komplexe.

b) Die Wasserstoffaufnahme bei den Schutzkolloidkatalysatoren verläuft bis zum Endpunkt der Hydrierung fast durchweg

linear - bei den polymergebundenen Katalysatoren tritt in der Nähe des jeweiligen Hydrierungsendpunktes eine Sättigungskurve auf.

C EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Lösungsmittel und Chemikalien

Dioxan wird über KOH vorgetrocknet, mit Natriumdispersion unter Rückfluß gekocht, über eine 1000 mm Füllkörper-Kolonne fraktioniert destilliert und zur Entfernung letzter Peroxidspuren über aktivem bas. Aluminiumoxid gereinigt. Danach kann das Dioxan zur Membranfiltration und als Lösungsmittel bei den Hydrierungen eingesetzt werden. Zur Darstellung der funktionalisierten Polymere, sowie für die Herstellung der Edelmetallkomplexe und die polymergebundenen Katalysatoren wird über Stickstoff unter erneuter Verwendung von Natriumdispersion in die jeweilige Vorlage (Sekurierkolben, Schlenkrohr, etc.) destilliert. (Benzophenonprobe - violette Ketylfarbe zeigt Sauerstoff- und Peroxidfreiheit an).

Alle anderen verwendeten Lösungsmittel werden nach (106) getrocknet und gereinigt. Zum Teil wird zusätzlich unter Stickstoff über Natriumdispersion destilliert (Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol u.a.).

Die Edelmetallsalze, insbesondere $PtCl_2$, $RuCl_3 x\ 2H_2O$, $PdCl_2$, $RhCl_3 \times 3\ H_2O$, $(NH_4)_2\ JrCl_6$, Pd-(0)-Sollösung wurden freundlicherweise von der Firma Degussa als Hochschullieferung zur Verfügung gestellt.

Lineares, lösliches Polystyrol erhielten wir von der BASF AG, Kunststofflaboratorium, Dr. Gausepohl. Verwendet wurden die Typen 160 A mit einem Molekulargewicht von 107 000 und 157 A mit einem Molekulargewicht von 33 700.

Andere, verwendete Polymere:

- Polyvinylalkohol W 28/20 MG ca. 72 000 — Wacker-Chemie, München
- Polyacrylsäure, Polyacrylsäure-methylester — Fa. Roth, Karlsruhe
- Bio Beads (= unlösliches Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Vernetzungsgrad ca. 2%)
  Typ SX 1 (chlormethyliert, mesh size 200-400, 1,34 meq/g Chlor)
  Typ SX 2 (chlormethyliert, mesh size 200-400, 5.18 Gew. % Chlor)
  Bio-Rad-Laboratories, München
- Polyäthylenglykol 5000 und 10 000 — Chemische Werke Hüls

Spezielle Laborchemikalien wurden bei Merck, Merck-Schuchardt, Fluka und Baker bezogen.
Triphenylphosphin (von Baker) wurde dreimal aus EtOH umkristallisiert. Die Olefine wurden vor Einsatz als Hydriersubstrate mit aktivem neutralen bzw. basischem Aluminiumoxid von Peroxiden befreit und durch eine GC-Analyse auf Reinheit kontrolliert.

Bei den Arbeiten unter Schutzgas, sowie bei der Membranfiltration kam ausschließlich Dreiring-Stickstoff (Messer-Griesheim) zur Anwendung. Bei den Hydrierungen empfiehlt sich Dreiring-Wasserstoff. Eine Trocknung des Gases ist nicht erforderlich.

1.2. Geräte

Bei der Ultrafiltration in Wasser kamen die Membranen UM - 2 bzw. PM - 2 der Firma Amicon, Oosterhout, Holland zur Anwendung. Wurde in organischen Lösungsmitteln wie Dioxan oder Benzol ultrafiltriert, verwendete man konditionierte Polyamid- (bzw. Polyimid-) membranen der Firma Forschungsinstitut

Berghof, Tübingen, der Typen BM 10 bzw. BM 100 (107). (Zur Konditionierung der in Lösungsmitteln stabilen Membranen s. Abschnitt B 2.2.).

Einzelne Versuche wurden mit konditionierten Membranen der Firma Rhône-poulenc, chimie fine, Paris, durchgeführt. Zum Einsatz kam vor allem die IRIS 3042 Membranfolie (108).

Die Ultrafiltrationszellen, die Vorratsgefäße und Verteiler wurden von der Werkstatt des Chemischen Zentralinstituts, Tübingen, entwickelt (H. Stumpp und W. Faßnacht).

Als Hydrierapparatur wurde gelegentlich eine Mikro-Hydrierapparatur nach MARHAN (Normag, Fa. O. Fritz), meist jedoch eine Spezialmeßbürette mit 100 ml Sekurierkolben, ausgerüstet mit Quickfit- oder Rollrand-Verschluß und Septum, eingesetzt. Sperrflüssigkeiten: Quecksilber oder Spezial-Siliconöl. Rührung mittels externem Magnetrührer.

Folgende Geräte wurden verwandt:

Atomabsorption:	Beckman AAS 1428 mit Massmann-Küvette und Autolam Burner II
NMR:	Bruker HFX 90, Bruker WP 60, Varian A 60
Gaschromatograph:	Carlo Erba Fractovap 2101 mit Electrometer 180 u. LT-Programmer und Leeds-Northrup Schreiber Speedomax
IR:	Perkin-Elmer Infracord, Perkin-Elmer Spektrophotometer 221
MS:	LKB 9000 mit GC/MS-Kopplung

Schmelzpunktbestimmungsapparat n. Tottoli der Fa. Büchi; Typ SMP 20

Lyophilisator:	New Brunswick
Zentrifuge:	Sorvall RC - 2 B mit Rotoren ss 11 u. 34

1.3. Analysen

Die Elementar- und Halogenanalysen wurden im analytischen Servicelabor des Chemischen Zentralinstituts von Herrn H.J. Wurmstich durchgeführt. Phosphoranalysen besorgte die Mikroanalytischen Laboratorien F. Pascher (Bonn), sowie A. Bernhardt (Elbach) und I. Betz (Kronach). Die Polymerproben wurden in einer Nickelbombe mit einer Natriumperoxidschmelze aufgeschlossen (205). Die Metallanalysen wurden mit Hilfe der Atomabsorption (MASSMANN-Küvette) im Hause ausgeführt (Dr. W. Jäger). Es wurde gegen MERCK-Eichstandards gemessen. (Die Rh-Eichlösung wurde wegen Glasadsorptionsphänomenen in Polyäthylenmesskolben aufbewahrt.)

2. Experimentelle Methoden

2.1. Übergangsmetallkomplexe

Folgende Übergangsmetallkomplexe wurden nach publizierten Vorschriften dargestellt:

a) $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$
Dibenzonitrilpalladium(II)-chlorid — analog (109)

b) $PtCl_2(C_6H_5CN)_2$
Dibenzonitrilplatin(II)-chlorid — analog (109)

c) $(NH_4)_2\ (PdCl_4)$
Diamin-tetrachloropalladium(II) — analog (110)

d) $PdCl_2\ (PPh_3)_2$
Bis(triphenylphosphin)dichloropalladium(II) — analog (111)

e) $RhCl\ (PPh_3)_3$ = WILKINSON's Katalysator
Tris(triphenylphosphin)chlororhodium-(I) — analog (112)

f) $RhCl(CO)(PPh_3)_2$
Chlorocarbonylbis(-triphenylphosphin)rhodium (I)
analog (113) bzw. (114)

g) $RhH(CO)(PPh_3)_3$
Hydridocarbonyltris(-triphenylphosphin)rhodium (I)
analog (113)
modifiziert nach (115)

h) $RuCl_2(PPh_3)_3$
Dichlorotris(-triphenylphosphin)ruthenium (II)
analog (116) und (117)

i) $RuHCl(PPh_3)_3$
Chlorohydridotris(-triphenylphosphin)ruthenium (II)
analog (118)

j) $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ = VASKA's Katalysator
Chlorocarbonylbis(-triphenylphosphin)iridium (I)
analog (119)

2.2. Modifizierte polymere Träger

a) Chloromethylierung von linearem, löslichem Polystyrol (= Ⓟ $-CH_2Cl$) mit
1) Polystyrol (BASF, Typ V160 A, MG = 107 000)
2) Polystyrol (BASF, Typ 157 A, MG = 33 700)
als Ausgangspolymere.

Die Darstellung, die unten allgemein wiedergegeben wird, erfolgte modifiziert nach (120) und (121) bzw. (122).
Sämtliche Polystyrole wurden vor Einsatz mehrfach aus Chloroform umkristallisiert und aus Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet.

Typische Darstellungsmethode:

25 g vorbehandeltes (s.o.) Polystyrol (MG 107 000) werden bei

RT in einem 1000 ml-Dreihalsrundkolben (samt Rückflußkühler) in 300 ml getrocknetem Chloroform gelöst. Man läßt die Lösung auf ca. 0° C im Eisbad abkühlen, setzt einen Tropftrichter mit 25 ml (Chlormethyl-)methyläther (≙ 25 g ≙ 0.31 M) und 3 ml $SnCl_4$ (≙ 3.9 g ≙ 0.019 M) auf und versieht den Kolben mit einem Trockenmittelaufsatz. Das gemischte Agens wird langsam (im Verlauf von 30 - 60 Min.) unter starkem Rühren (hohe Turbidität mit Teflonflügelrührer) der im Eisbad gekühlten Lösung zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch zugetropft ist, läßt man nach Entfernen des Eisbades noch ca. 30 Min. bis 3 h reagieren (beim Erreichen von RT beobachtet man gelegentlich eine mehr oder mindere starke Rotfärbung der Lösung).

Anschließend wird die homogene Lösung langsam (im Verlauf von 15 - 30 Min.) in heftig gerührtes Methanol (2000 ml) eingetropft - das chlormethylierte Polystyrol fällt flockig bis fadenförmig aus. Nach Abnutschen des Polymers wird in ca. 200 ml Benzol gelöst und wie oben erneut gefällt. Das erhaltene Produkt wird abgenutscht und ca. 3 h im Hochvakuum getrocknet, in 200 ml Dioxan gelöst und wiederum gefällt. Der Vorgang wird nochmals wiederholt, das feinkörnige, weiße Präzipitat im Exsiccator im Hochvakuum 2 d getrocknet, wobei das Trocknungsmittel (trägergeburden, mit Indikator versehenes P_4O_{10}) mehrfach gewechselt wird.
Die dargestellten chlormethylierten Polystyrole sind unten tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle C 1:

Chlormethyl. Polystyrol	MG Polystyrol	Ausgangsverb. Polystyrol	a) Eintropfzeit b) RK-zeitges.	Menge a) $SnCl_4$ b) $ClCH_2-OCH_3$	Cl-Gehalt	Ausbeute
P_1-CH_2Cl	107 000	30 g = 0,28 mM	a) 2 h b) 5 h	a) 0,036 M b) 0,4 M	9,4 %	29,2 g
P_2-CH_2Cl	107 000	25 g = 0,335 mM	a) 1 h b) 3 h	a) 0,018 M b) 0,31 M	2,49 %	24,3 g
P_3-CH_2Cl	107 000	25 g = 0,235 mM	a) 1 h b) 80 Min.	a) 0,015 M b) 0,31 M	2,15 %	24,4 g
P_4-CH_2Cl	33 700	32,3 g = 0,96 mM	a) 45 Min. b) 65 Min.	a) 0,0185 M b) 0,38 M	1,05 %	29,5 g
P_5-CH_2Cl	107 000	30 g = 0,28 mM	a) 120 Min. b) 210 Min.	a) 0,031 M b) 0,38 M	6,28 %	28,7 g
P_6-CH_2Cl	107 000	30 g = 0,28 mM	a) 45 Min. b) 120 Min.	a) 0,0063 M b) 0,38 M	0,47 %	27,6 g
P_7-CH_2Cl	107 000	30 g = 0,28 mM	a) 60 Min. b) 120 Min.	a) 0,025 M b) 0,25 M	4,18 %	28,9 g

b) Jodierung von linearem, löslichem Polystyrol
(= Ⓟ - J) mit
1) Polystyrol (BASF, Typ V 160; MG = 107 000)
2) Polystyrol (BASF, Typ 157 A; MG = 33 700)

als Ausgangspolymere.

Die Darstellung, die unten allgemein wiedergegeben wird, erfolgte modifiziert nach (123) und (124).
Sämtliche Polystyrole wurden vor Einsatz mehrfach aus Nitrobenzol umkristallisiert, aus Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet.

Typische Darstellungsmethode:

5 g konditioniertes Polystyrol (z.B. MG 107 000) werden bei RT in einem 500 ml-Dreihalskolben, mit Rückflußkühler versehen, in 300 ml Nitrobenzol gelöst. Dazu fügt man 3,5 g Jod, 1,3 g HJO_3 sowie 10 ml CCl_4 (zum Herunterspülen des während der Reaktion aus der Mischung absublimierenden Jods) und 10 ml verdünnte H_2SO_4. Das Reaktionsgemisch wird 2-4 h unter intensivem Rühren bei 90° C am Rückfluß gekocht.
Man läßt den Ansatz auf RT abkühlen und gießt ihn langsam in 3000 ml stark gerührtes Methanol.
Das MeOH enthält 3 g $NaHSO_3$ zur Entfernung von überschüssigem Jod. Das flockige, gelbliche Präzipitat wird abgenutscht, mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Die zweite und dritte Föllung erfolgt wie oben beschrieben mit Poly(p-Jod)styrol gelöst in Benzol; das nunmehr blaßgelbe Produkt wird im Hochvakuum (2 d, mehrfacher Trocknungsmittelwechsel s.o.) getrocknet.

Die dargestellten jodierten Polystyrole sind unten in Tabelle C 2 zusammengefaßt.

Tabelle C 2:

Jodiertes Polystyrol	MG	Reaktions-zeit	J-Gehalt in Gew.%	Ausbeute
P_J 107	107 000	4 h	29,8	5,7 g
P_J 37/1	37 000	3 h	18,38	6,7 g
P_J 37/2	37 000	2 h	4,09	6,45 g

c) Diphenylphosphin-Funktionalisierung von chlormethylierten Polystyrolen
(= $\textcircled{P}_1$ - $\textcircled{P}_6$ - CH_2Cl und $\textcircled{P}$ -SX 1/SX 2)

Die Darstellung, die unten allgemein wiedergegeben wird, erfolgte modifiziert nach (120) und (125 a+b).

Typsiche Darstellungsmethode:

Ein 500 ml-Sekurierkolben wird unter fliess. N_2 mit 2 g Kalium (≙ 0,05 M) und 3.94 g (≙ 0,015 M) Triphenylphosphin beschickt und mit dem Abnahmeschliff eines Kolonnenkopfes verbunden (letzterer dient zur Regelung der angeschlossenen Dioxan-Destillation, sowie in der Folge als Rückflußkühler). Nach mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens wird unter N_2 in diesen ca. 100 ml Dioxan hineindestilliert. Unter Erwärmen auf 100° C (Heizbad mit Kontaktthermometer) wird der ziegelrote Ansatz 5-7 h stark gerührt(Magnetrührer). Man läßt etwas abkühlen, entfernt unter fliess. N_2 den Reaktionskolben vom Kolonnenkopf, setzt ein G 3-Frittenverbindungsstück mit

NS-Hahn samt zweitem Sekurierkolben auf und spannt die Apparatur in ein Drehkreuz ein. Nach mehrfachem Sekurieren wird der $KPPh_2$ x Dioxan-Ansatz bei leichtem Unterdruck abgefrittet, unter fliess. N_2 das Frittenverbindungsstück samt Kolben entfernt und durch einen Tropftrichter, gefüllt mit einer Lösung des chlormethylierten Polystyrols in Dioxan, ersetzt. Letztere Lösung war währendessen folgendermaßen vorbereitet worden:
in einem 500 ml Sekurierkolben werden 10 g Polymer $(P)_1$-CH_2Cl (≙ 0.094 mM) eingebracht und nach Sekurieren mit 200 ml Dioxan direkt (via Kolonnenkopf) gelöst. Die Lösung wird dann mittels eines Verbindungsstücks in einen stickstoffgefüllten Spezialtropftrichter überführt.
Hierauf läßt man die Lösung des chlormethylierten Polystyrols langsam in die intensiv gerührte $KPPh_2$-Lösung einfliessen und rührt noch ca. 1 h bei Raumtemperatur weiter.

Das Reaktionsgemisch wird unter fliess. N_2 langsam in stark gerührtes Methanol (2000 ml) eingegossen (Abzug). Der ersten Fällung schließen sich zwei weitere an, wobei jeweils in 150-200 ml Dioxan gelöst wird.
Sollte bei der letzten Fällung das Produkt zu feinkörnig und klebrig fallen, wird es nochmals gelöst und mit ca. 500 ml Dioxan ultrafiltriert und das Retendat lyophilisiert. Ansonsten genügt die oben bereits beschriebene Trocknungsprozedur.

Die dargestellten Diphenylphosphin-funktionalisierten Polystyrole sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle C 3:

Ⓟ-CH_2-PPh_2	ausgehend v. Ⓟ-CH_2Cl u. ehem.Cl-Gehalt	P-Gehalt Gew.%	P-Beladung %	a) Zahl d.belad. Monomereinheiten pro Kette b) MG Polym.belad.
P_1-CH_2-PPh_2	P_1-CH_2Cl Cl = 9,4 %	2,25	8,83	a) 90,71 b) 124 980
P_2-CH_2-PPh_2	P_1-CH_2Cl Cl = 2.45 %	1.16	4.21	a) 43.25 b) 115 572
P_3-CH_2-PPh_2	P_3-CH_2Cl Cl = 2.15 %	1.23	4.48	a) 46.07 b) 116 132
P_4-CH_2-PPh_2	P_4-CH_2Cl Cl = 1.05 %	0.49	1.70	a) 5.49 b) 34 790
P_5-CH_2-PPh_2	P_5-CH_2Cl Cl = 6.28 %	3.82	16.95	a) 174.46 b) 141 578
P_6-CH_2-PPH_2	P_6-CH_2Cl Cl = 0.47 %	0.24	0,82	a) 8.41 b) 108 668

Tabelle C 4:

Ⓟ-CH_2-PPh_2	ausgehend von Biobeads .... u. ehem.Cl-Gehalt	P-Gehalt Gew. %
Biobeads SX-1	SX 1 Cl = 6.1 %	3.4
Biobeads SX 2	SX 2 Cl = 5.18 %	2.85

d) Diphenylphosphin-Funktionalisierung von kernjodierten Polystyrolen (= P_J - PPh_2)

Die Funktionalisierung, die unten allgemein wiedergegeben wird, erfolgte modifiziert nach (123) und (126). Das n-Buthyllithium wurde nach (127) synthetisiert.

Typische Darstellungsmethode:

(Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.)

Zu 100 ml einer Lösung von n-Buthyllithium (= 0,45 M/l) in Benzol werden bei RT langsam, unter starkem Rühren 5 g Poly(p-Jodstyrol) ($P_{J\ 37/2}$) in 300 ml absol. Benzol (im Verlauf von 3 h) zugetropft.

Man achte darauf, daß das nunmehr metallierte Polystyrol nicht ausfällt (intensives Rühren, Temperaturkontrolle). Nach Kühlen der Reaktionsmischung auf ca. 5° C werden 5.5 ml Chlordiphenylphosphin ($ClPPh_2$) in 40 ml Benzol tropfenweise innerhalb 1 h zugegeben. Hierauf erwärmt man langsam die Reaktionslösung auf 50° C und rührt bei dieser Temperatur weitere 2 - 3 h. Man läßt dann auf RT abkühlen und fällt den gesamten Ansatz durch Eingießen des Reaktionsgemisches in heftig gerührtes Methanol (4 000 ml). Durch mehrfaches Lösen in Dioxan und Fällen mit MeOH (2 000 ml) wird das Produkt gereinigt.
Die Trocknung erfolgt wie oben beschrieben.

Folgende funktionalisierte Polymere wurden erhalten:

Tabelle C 5:

Ⓟ-PPh_2	ausgehend von P -J u. ehem. J-Gehalt	P-Gehalt Gew. %	P-Beladung %	a) Zahl der belad. Monomereinheiten pro Kette b) MG Polym. belad.
$P_{37/1}$-PPh_2	$P_{J\ 37/1}$ J = 18.38 %	3.87	16.89	a) 54.62 b) 43 750
$P_{37/2}$-PPh_2	$P_{J\ 37/2}$ J = 4.09 %	0.79	2.79	a) 9.01 b) 35 358
P_{107}-PPh_2	$P_{J\ 107}$ J = 29.8 %	5.61	28.27	a) 290.3 b) 160 415

e) Nitril-Funktionalisierung von chlormethylierten Polystyrole

Die nucleophile Austauschreaktion wird modifiziert nach (128) durchgeführt.

5 g chlormethyliertes Polystyrol (≙ P_1-CH_2Cl; Cl-Gehalt = 9,4 %; MG = 107 000) werden unter Rühren und Erwärmen in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst.
Zu dieser Lösung werden 2 g NaCN, gelöst in 100 ml DMSO, langsam per Tropftrichter im Verlauf von 2 h zugegeben, wobei unter Rückfluß gerührt wird. 2 1/2 h nach Zugabe der NaCN-Lösung wird die Reaktion abgebrochen. Man läßt die hochviskose Lösung auf RT abkühlen.

Der Ansatz wird hierauf am Rotationsverdampfer auf ungefähr die Hälfte DMSO vermindert, mit 150 ml H_2O versetzt und mit 4000 ml Methanol unter intensivem Rühren gefällt. Leider bildet das gefällte Polymer Klumpen, was auf eine Quervernetzung schließen läßt. Durch mehrfache Lösungsversuche in Benzol und Dioxan (jeweils nach vorangegangener Trocknung) und

Fällungen in Methanol verstärkte sich der Quervernetzungseffekt, so daß das Polymer für die Liquid-Phase-Homogen-Katalyse nicht mehr einsetzbar war.

f) Zerlegung von isotaktischem Polystyrol in kleinere Molekülfragmente unter Erhalt der Taktizität sowie der Kristallinität

Die Methode wurde nach (129) bzw. (130) modifiziert durchgeführt, 1 g isotakt. Polystyrol (BASF, MG = 1.000.000) wird in 100 ml absol. Benzol unter N_2 suspendiert und eine Lösung von 10.67 mg $AlCl_3$ (≙ 0.08 mM) in 50 ml absol Benzol bei RT zugetropft. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch ca. 30 Min. unter Rückflußbedingungen erwärmt. Nach Abkühlenlassen auf RT wird der Ansatz in eine Mischung aus Aceton und Methanol (800 ml; 1:3 v/v) eingetragen - das Polymer fällt aus. Man filtriert ab, trocknet über Nacht im Hochvakuum und suspendiert das Polymer in 150 ml absol. n-Heptan. Die Suspension wird ca. 5 h unter Schutzgas am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlenlassen wird abfiltriert - im Filtrat befindet sich nun der heptanlösliche Teil (= ataktische Polystyrolfragmente). Er macht ca. 1/5 = 200 mg des Ansatzes aus. Der heptanunlösliche Teil wird in 100 ml Chloroform gelöst und in 2 000 ml Methanol gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

Lösungsversuche in Benzol und Dioxan zeigen eine mäßige Löslichkeit, da kleine Anteil (ca. 10 %) in Suspension bleiben. Der Schmelzbereich des heptanunlöslichen Anteils betrug 200 - 210° C und die Zähigkeitsmessung Z_η = 0,027 (1/g) lassen nach (129) auf ein ungefähres Molekulargewicht von 50 000 schließen.
Da keine vollkommen homogene Lösung erhalten werden konnte, war das isotaktische Polystyrol als Träger innerhalb der LP-Homogenkatalyse nicht weiter einsetzbar.

2.3. Polymer-gebundene Katalysatoren

Allgemeine Darstellungsweise:

a) Berechnung

Prozentsatz P - Beladung: 31 (für P) = 100 : x

Ergebnis: x g Polymer entsprechen 31 g Phosphor ≙ 1 Mol Übergangsmetallkomplex

Ansätze: 0.025 mM - 0.1 mM (1:1 und 1: < 1).

b) Typische Präparation (für lösliche Polystyrole)

Für einen 1:1-Komplex bei 0.05 mM-Ansatz werden 370 mg Polymer P_4-CH_2-PPh_2 (P-Gehalt = 0.49 %) und 19.7 mg Pd $Cl_2(C_6H_5CN)_2$ in einem 100 ml Sekurierkolben eingewogen.
Nach mehrfachem Sekurieren läßt man unter fliess. N_2 und Rühren ca. 50 ml über N_2 destilliertes Dioxan zufließen.
Es wird bei RT weitere 6 - 24 h unter N_2 gerührt, bis der Ligandenaustausch (sichtbar durch Farbwechsel des Übergangsmetallkomplexes) vollzogen ist. Die homogene, gelbliche Lösung wird hierauf in eine UF-Zelle überführt und ausgiebig mit 200 - 300 ml Dioxan membranfiltriert, um Reaktionsprodukte, Reagenzüberschüsse abzutrennen.
Das Retendat wird am Rotationsverdampfer stark einggengt und lyophilisiert.

c) Modifikationen

Bei einzelnen Polymeren mit einem Phosphorgehalt größer als 4 % treten beim Ligandenaustausch Lösungsschwierigkeiten auf. Hier wird vorsichtig auf 60 - 70° C unter N_2 und starkem Rühren erwärmt, bis eine homogene Lösung eingetreten ist. Sollte diese Lösung nicht homogen sein, muß unter N_2 abfiltriert werden, was allerdings in der Folge die Reproduzier- und Vergleichbarkeit des Komplexes am polymeren Träger sehr einschränkt.

d) Die Beladung des kernsubstituierten Diphenylphosphin-Polystyrols ($P_{J\ 37/1-2}$-PPh_2) erfolgt analog b).

Die löslichen, polymergebundenen Übergangsmetallkomplexe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle C 6:

Lfd.Nr. d.polym. geb.Kat.	Verwend. Träger-polymer	Übergangsmetall-komplex	a)Lig.-Verh. P : ÜM b) Ansatz	RK-bedingungen	ÜM-Gehalt Gew. %
1 a	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 2.42 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	80°C ohne AF	3,88 Pd
1 b	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 2.42 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	bei RT/40 h	3.65 Pd
2	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 2.42 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 0,8 0,1 mM	bei RT/ 8 h	3.75 Pd
3	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 2.42 %	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	80° C mit AF	5.9 Pt
4	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	bei RT/ 6 h	1.26 Pd
5	P_4-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	bei RT/12 h 2 x AF	0.83 Pd
6	P_3-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	bei RT/ 6 h	2.04 Pd
7	P_4-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0.05 mM	bei RT/24 h AF	0.63 Pd
8	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0.025 mM	50° C ohne AF	6.59 Pd
9 a	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	2 : 1 0.1 mM	50° C mit AF	1.85 Pt

Lfd.Nr. d.polym. geb.Kat.	Verwend. Träger- polymer	Übergangsmetall- komplex	a)Lig.-Verh. P : ÜM b) Ansatz	RK- bedingungen	ÜM-Gehalt Gew. %
9 b	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	2 : 1 0,1 mM	bei RT/18 h	3.7 Pt
10	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	4 : 1 0,1 mM	50° C ohne AF	3.6 Pt
11	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	5 : 1 0,05 mM	50° C ohne AF	3.65 Pt
12 a	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	2 : 1 0,03 mM	bei RT/12h AF	0.96 Pd
12 b	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	2 : 1 0,06 mM	75° C mit AF	0.64 Pd
13	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 2 0,025 mM	50° C ohne AF	5.9 Pd
14	P_3-CH_2-PPh_2	$RuHCl(PPh_3)_3$	1 : 2 0,05 mM	Farbwechsel grün rotviolett	1.87 Ru
15	P_6-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,03 mM	Aufarbeitung n. d.Fällungsmeth.	0.30 Pd
16	P_6-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 2 0,03 mM	bei RT/18 h	0.42 Pd
17	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,03 mM	bei RT/16 h	1.25 Pd
18	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 2 0,03 mM	bei RT/16 h	1.3 Pd
19 a	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,06 mM	bei 40° C	1.2 Pd
19 b	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1,1 : 1 0,03 mM	bei RT/24 h	1.26 Pd
19 c	P_{vs}-CH_2-PPh_2 P = 0.75 %	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,03 mM	bei RT/24 h	2.29 Pt

Lfd.Nr. d.polym. geb.Kat.	Verwend. Träger- polymer	Übergangsmetall- komplex	a) Lig.-Verh. P : ÜM b) Ansatz	RK- bedingungen	ÜM-Gehalt Gew. %
20 a	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	20 : 1 0,5 mM	50° C ohne AF	3.3 Pd
20 b	P_5-CH_2PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	4,6 : 1 0,3 mM	50° C ohne AF	5.9 Pd
21	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1 0,1 mM	40° C ohne AF	5.85 Pd
22	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	2,5 : 1 0,16 mM	40° C ohne AF	5.67 Pd
23	P_4-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(PPh_3)_2$	1 : 1 0,05 mM	bei RT/16 h	0,82 Pd
24	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1,5 : 1 0,075 mM	bei RT/15 h	3.58 Pt
25	P_4-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1,5 : 1 0,04 mM	bei RT/16 h	3.53 Pt
26 a	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1,3 0,075 mM	bei RT/24 h	3.62 Pt
26 b	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1,5 0,075 mM	bei RT/24 h	3.6 Pt
27	P_4-CH_2-PPh_2	$tRhCl(CO)(PPh_3)_2$	1 : 1,6 0,03 mM	bei RT/24 h	0.79 Rh
28	P_3-CH_2-PPh_2	$tRhCl(CO)(PPh_3)_2$	1 : 1,4 0,07 mM	bei RT/24 h	1.88 Rh
29	P_3-CH_2-PPh_2	$RhCl(PPh_3)_3$	1 : 0,5 0,065 mM	bei RT/24 h Farbwechsel rötl.— grünl.	2.15 Rh
30	P_1-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	2 : 1 0,5 mM	80° C ohne AF	3.58 Pd

Lfd.Nr. d.polym. geb.Kat.	Verwend. Träger-polymer	Übergangsmetall-komplex	a)Lig.-Verh. P : ÜM b) Ansatz	RK-bedingungen	ÜM-Gehalt Gew. %
31	P_4-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 2 0,05 mM	bei RT/24 h	0.84 Pd
32	P_5-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1) 10 : 1 2) 5 : 1 0,25 mM	bei RT/16 h	1) 9.12 Pt 2) 10.3 Pt
33	P_3-CH_2-PPh_2	$RuCl_2(PPh_3)_3$	3 : 1 0,075 mM	bei RT/14 h	1.85 Ru
34	P_4-CH_2-PPh_2	$RhCl(PPh_3)_3$	2 : 1 0,05 mM	bei RT/16 h	0.78 Rh
35	P_4-CH_2-PPh_2	$RuCl_2(PPh_3)_3$	2 : 1 0,048 mM	bei RT/20 h	0.77 Ru
36	P_5-CH_2-PPh_2	$tRhCl(CO)(PPh_3)_2$	1 : 0,8 0,3 mM	bei RT/24 h	14.0 Rh
37	P_4-CH_2-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	2 : 1 0,05 mM	Bei RT/16 h	0.72 Rh
38	P_3-CH_2-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	1 : 4 0,01 mM	bei RT/18 h	1.9 Rh
39 a	P_3-CH_2-PPh_2	$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	3,8 : 1 0,065 mM	bei RT/24 h	3.45 Ir
39 b	P_3-CH_2-PPh_2	$JrCl(CO)(PPh_3)_2$	6,5 : 1 0,065 mM	bei RT/ 12 h	2.38 Ir
40	$P_{37/2}$-PPh_2	$tRHCl(CO)(PPh_3)_2$	3 : 1 0,05 mM	bei RT/32 h	1.24 Rh
41	$P_{37/2}$-PPh_2	$RhCl(PPh_3)_3$	4 : 1 0,05 mM	bei RT/24 h	1.25 Rh
42 a	$P_{37/2}$-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 1,4 0,05 mM	bei RT/18 h	1.32 Pd
42 b	$P_{37/2}$-PPh_2	$PdCl(C_6H_5CN)_2$	1,4 : 1 0,05 mM	bei RT/18 h	1.28 Pd

Lfd.Nr. d.polym. geb.Kat.	Verwend. Träger- polymer	Übergangsmetall- komplex	a) Lig.-Verh. P : ÜM b) Ansatz	RK- bedingungen	ÜM-Gehalt Gew. %
43	$P_{37/2}$-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1,6 : 1 0,05 mM	bei RT/18 h	2.40 Pt
44	$P_{37/2}$-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	4 : 1 0,05 mM	bei RT/24 h	1.25 Rh
45	P_5-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ $SnCl_2 \times 2H_2O$	2 : 1 : 1 0,025 mM	bei RT/24 h AF	2.8 Pd
46	$P_{37/2}$-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1 : 5 0,2 mM	6 h reflux/ Aceton; AF	0.87 Pd
47	P_3-CH_2-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	6 : 1 0,125 mM	bei RT/18 h	1.85 Rh
48	P_4-CH_2-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	7 : 1 0,07 mM	bei RT/18 h	0.75 Rh
49	$P_{37/2}$-PPh_2	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	11,7 : 1 0,117 mM	bei RT/20 h	0.63 Rh
50	P_3-CH_2-PPh_2	$RhCl(PPh_3)_3$	6 : 1 0,125 mM	bei RT/22 h	1.89 Rh
51	P_3-CH_2-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ $SnCl_2 \times 2H_2O$	1 : 1 : 1 0,1 mM	bei RT/36 h	2.0 Pd
52	P_3-CH_2-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$ $SnCl_2 \times 2H_2O$	1 : 1 : 1 0,1 mM	bei RT/36 h	1.98 Pd
53	$P_{37/2}$-PPh_2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ $SnCl_2 \times 2H_2O$	2 : 1 : 1 0,05 mM	bei RT/24 h	1.24 Pd
54	$P_{37/2}$-PPh_2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$ $SnCl_2 \times 2H_2O$	2 : 1 : 1 0,05 mM	bei RT/24 h	2.25 Pt

e) Darstellung der Übergangsmetallkomplexe an unlöslichen Polystyrolen

Die Berechnung des Ansatzes erfolgt wie oben beschrieben.

Nach Einwaage von Polymer und Übergangsmetallkomplex in einen 100 ml Sekurierkolben wird mehrfach sekuriert und unter fliess. N_2 und starkem Rühren ca. 75 ml über N_2 destilliertes, thiophenfreies Benzol zugegeben.
Man läßt unter Rückfluß 2-5 Tage weiterrühren, filtriert und wäscht den Rückstand mit 2 x 30 ml abs. Äthanol und 1 x 50 ml abs. Diäthyläther.

Das Produkt wird über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet.

Tabelle C 7:

Verwend. Trägerpolymer	Übergangsmetall-komplex	ÜM-Gehalt Gew. %	
Biobeads SX-1	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	2.04	Pd
Biobeads SX-1	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	2.4	Pt
Biobeads SX-2	$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	1.2	Pd
Biobeads SX-2	$PtCl_2(C_6H_5CN)_2$	1.55	Pt

2.4. Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe

Die Darstellung der Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe erfolgte modifiziert nach (197 b).

Es wurden eine 2%ige wässrige Polyvinylakohollösung (bei PVA mit MG = 72.000 - 75.000 ca. 0.004 mM/100 ml), sowie eine 1%ige $PdCl_2$- bzw. $PtCl_2$-Suspension in Wasser hergestellt. Man entnimmt der PVA-Stammlösung ein Aliquot, das für Pd 250 mg PVA und für Pt 100 mg PVA entspricht und ver-

dünnt die Lösung 1:1 (v/v) mit H_2O.
Zu dieser Lösung gibt man genau die Menge der $PdCl_2$- bzw. $PtCl_2$-Suspension, sodaß das PVA/Pd-Verhältnis 25:1 und das PVA/Pt-Verhältnis 10:1 ist. Unter heftigem Rühren versetzt man die Polymer-Metallsatzlösung mit 0.5 ml einer 4%igen wässrigen Na_2CO_3-Lösung und verdünnt den Ansatz nochmals 1:1 (v/v) mit Wasser (Variante 1) oder Äthanol (Variante 2). Die Schutzkolloidlösungen sind bräunlich bis beige.
Analog zu obiger Darstellung werden die Palladium- bzw. Platinschutzkolloide auf der Basis Polyacrylsäure (PA) oder Polyacrylsäuremethylester (PAME) hergestellt. Das PA- bzw. PAME/Pd-Verhältnis beträgt 20:1, das PA- bzw. PAME/Pt-Verhältnis dagegen 10:1. Es wird meist nach Variante 2 (mit EtOH) verfahren.

Vor der eigentlichen Hydrierung werden die Schutzkolloid-Übergangsmetallkomplexe mit Wasserstoff reduziert. Die Lösungen werden augenblicklich schwarz; Ausflockungen sind nicht festzustellen.

Nach Variante 1: $PVA_1 \times PdCl_2$
$PVA_1 \times PtCl_2$
$PAME_1 \times PdCl_2$

Nach Variante 2: $PVA_2 \times PdCl_2$
$PVA_2 \times PtCl_2$
$PA \times PdCl_2$
$PAME_2 \times PdCl_2$

2.5. Aluminiumchloridbeladene Polymere

a) Darstellung von PEG-$AlCl_3$

Polyäthylenglykol (MG 5.000 und 10.000) wird zunächst mehrfach umgefällt und im Hochvakuum scharf getrocknet. Polyäthylenglykol (bei MG 10.000 ≙ 1 mM) wird in 200 ml abs. Benzol gelöst. Diese Lösung wird unter starkem Rühren einer Suspension

von frisch sublimiertem $AlCl_3$ (0,02 M) in 50 ml abs. Benzol zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren des Ansatzes unter Rückfluß (hierbei geht $AlCl_3$ endgültig in Lösung) wird abrotiert, in 250 ml Wasser (zur Zerstörung von überschüssigem $AlCl_3$) bei +1 bis +4° C aufgenommen und die Lösung mehrfach mit 75 ml Benzol extrahiert. Nach Vereinigung der Extrakte wird erneut bis zur Trockne abrotiert.
Man nimmt den Rückstand in Wasser auf und ultrafiltriert die Lösung mit hoher Durchflußmenge (2-3 l).

Tabelle C 8:

PEG	Al-Gehalt Gew. %	Al-Gehalt in % d.max.Belad.	Ausbeute
PEG_{10} x $AlCl_3$	0.26	ca. 48	8,3 g
PEG_{10} x $AlCl_3$	0.15	ca. 30	7,8 g
PEG_5 x $AlCl_3$	0.18	ca. 34	4,3 g

b) Darstellung von PVA-$AlCl_3$

Die Darstellung von PVA_{72} x $AlCl_3$ erfolgt analog a) mit dem Unterschied, daß nicht unter Rückfluß, sondern bei 40° C mehrere Tage zu rühren ist. (Das Produkt löst sich mit Inhomogenitäten).

c) Darstellung von Polystyrol-$AlCl_3$-Komplexen

Die Darstellung der Polystyrol-$AlCl_3$-Komplexe, ausgehend von löslichem P_4-CH_2Cl (vgl.Tab. C 1) und unlöslichen Biobeads SX 1, wird modifiziert nach (153) durchgeführt.
Es wurden erhalten: P_{34} x $(AlCl_3)_x$ mit Al-Gehalt 0.57 Gew.% und $P_{SX\ 1}$ x $(AlCl_3)_x$ mit Al-Gehalt 2.05 Gew. %.

d) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung mit $AlCl_3$-belad. Polymeren

Im 250 ml Dreihalsrundkolben (mit Rührer und Rückflußkühler) werden 80 ml (≙ 1 M) Benzol und 0.5 - 5 g polymergebundenes $AlCl_3$ (vgl. Tabelle B 1) vorgelegt. Zu diesem Ansatz wird unter Rühren 7.8 ml (≙ 0.1 M) Isopropylchlorid langsam zugetropft. Der Reaktionsstart ist an der HCl-Entwicklung feststellbar - im Gegensatz zur niedermolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung wird hier zur Reaktionsbeschleunigung bis ca. 40° C erwärmt.
Nach 12 h wird folgendermaßen aufgearbeitet:

1) PEG- und PVA x $AlCl_3$

Der Ansatz wird in kaltes Wasser eingegossen. Man trennt die Phasen im Scheidetrichter, wäscht die benzlische Phase mehrmals mit Wasser und Sodalösung, trocknet über Magnesiumsulfat und trennt die Produkte von unumgesetzten Substrat Destillation. Die wasserlöslichen Polymere lassen sich durch Fällung mit Diäthyläther wiedergewinnen.

2) lösliches P_{34} x $(AlCl_3)_x$

Inhomogene Bestandteile des Ansatzes werden abfiltriert und die Lösung in einer lösungsmittelstabilen UF-Zelle ultrafiltriert (Lsgm. = Benzol, 200 ml Durchflußvolumen). Die Produktisolierung aus dem Filtrat geschieht durch Destillation.

3) unlösliches $P_{SX\ 1}$x $(AlCl_3)_x$

Der Ansatz wird filtriert und der Rückstand mehrfach mit kleinen Mengen Benzol gewaschen. Die vereinigten Waschlösungen und das Filtrat werden über $MgSO_4$ getrocknet und destilliert.

e) Ätherbildung aus sterisch behinderten Alkoholen mit $AlCl_3$-beladenen Polymeren

In einem 500 ml Dreihalsrundkolben (mit Rührer und Rückflußkühler) werden 200 ml abs. Äthanol (bzw. Acetonitril für PEG) und 0.5 - 5 g polymergebundenes $AlCl_3$ (vgl. Tabelle B 2) vorgelegt. Zu diesem Ansatz wird 10.4 g (≙ 0.04 M) Triphenylcarbinol, gelöst in 100 ml abs. Äthanol (bzw. Acetonitril) langsam zugetropt. Man läßt unter starkem Rühren bei 60° C 6 h reagieren und arbeitet analog wie oben bei d) beschrieben, auf. Die Produktisolierung erfolgt hier durch Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in Äthanol gelöst und ein Aliquot zur GC-Analyse verwendet.

f) GC-Analyse FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung

3 m Glassäule, I.D. 2 mm.
10% Apiezon L auf 30/100 Chromosorb P-AW
125° C isotherm; quant. Auswertung nach der Auswägemethode.

g) GC-Analyse Ätherbildung mit $AlCl_3$ als LEWIS-säure-Katalysator

3 m Glassäule, I.S. 2 mm.
4 % Apiezon M auf 80/100 Chromosorb G-AW/DMCS
145° C isotherm; quant. Auswertung nach der Auswägemethode.

2.6. Durchführung von Hydrierungen mit Recyclisieren.
(s.o. B 4.4.5.)

a) Die Bestimmung der "leaking rate" wird folgendermaßen durchgeführt:

Man wiegt z.B. 400 ml polymergebundenen Katalysator No. 8 (vgl. Tabelle B 3) in einem Sekurierkolben mit Septumaufsatz ein, löst den Polymer-Katalysatorkomplex mit 50 ml über N_2 destilliertem Dioxan und sekuriert mehrfach. Nach 30 Min.

Wasserstoffaktivierung werden 1 ml (ca. 8 mM) Hexen-1 zugegeben und äquilibriert. Nach beendeter Hydrierung (Ende der Wasserstoffaufnahme oder Produktkontrolle in GC) wird der Ansatz unter N_2 in die Ultrafiltrationszelle überführt und mit 200 ml Dioxan ultrafiltriert. Man entnimmt dem Retendat ein Aliquot, verdünnt es im Messkolben mit Dioxan und mißt die Atomabsorption gegen eine Metallstandardlösung in der MASSMANN-Küvette 5 x. Aus der mit einer Standardlösung des betreffenden Metalls erhaltenen Eichkurve lassen sich die Konzentrationswerte ablesen.
In analoger Weise wird nach jeder Recyclisierungsstufe verfahren. Das durch Ultrafiltration vom Produkt befreite Retendat wird sofort zur erneuten Hydrierung eingesetzt.

b) Recyclisierung ohne Ultrafiltration

Will man das gleiche Substrat nochmals hydrieren und nur eine analytische Kontrolle durchführen, kann man das (leicht flüchtige) Produkt am Rotationsverdampfer entfernen, den polymergebundenen Katalysator durch Zugabe eines Lösungsmittels lösen und den Ansatz (zur erneuten Hydrierung) mit Substrat beschicken.

Kommt es nur auf eine analytische Kontrolle an und läßt sich ein anderes Substrat im GC (vom vorherigen Produkt bei 100 % Umsatz) trennen, kann in situ, ohne Abrotieren, Fällung oder Ultrafiltration, sofort recyclisiert werden.

2.7. GC-Analytik zur Produktausbeute-Bestimmung bei der Hydrierung mit den polymergebundenen Übergangsmetallkatalysatoren.

a) Terminale Alkene und n-Alkane

3 m Glassäule; I.D. = 3 mm.
6 mg Rhodium(II)perfluorobutyrat in 750 mg Fluorolube LG-160 auf 3.3 g Chromosorb P-AW/DCMS, 100-200 mesh 25° C, isotherm.

b) Alkene mit internen Doppelbindungen und Alkine

2 m Glassäule; I.D. = 3 mm
45 % Squalan auf Chromosorb P-AW, DCMS, 80-100 mesh
30-40 ° C, isotherm.

c) Cycloolefine

3 m Glassäule; I.D. = 3 mm
10 % Squalan auf Chromosorb P-AW, DMGX, 80-100 mesh
80°, isotherm.

Quantitative Auswertung nach der Auswägemethode.

D ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde unter Anwendung der Liquid-Phase-Methode Aluminiumchlorid an Polyäthylenglykol und andere Polymere wie z.B. Polystyrol gebunden, wobei die Beladungen der Polymere nur schwer reproduzierbar waren und nur bei Polyäthylenglykol keine Vernetzungen aufgetreten waren. Mit den Polymer-Aluminiumchloridkomplexen wurde die Friedel-Crafts Alkylierung von Benzol zum Cumol versucht. Gegenüber dem niedermolekularen Friedel-Crafts-Katalysator konnten nur unbefriedigende Produktausbeuten erzielt werden, weil das Aluminiumchlorid zum Teil offenbar nicht mehr in der katalytisch reaktiven Form vorlag. In einer weiteren Testreaktion, der Ätherbildung aus sterisch gehinderten Alkoholen, erwiesen sich die polymergebundenen Aluminiumchloridkomplexe als etwas reaktiver im Vergleich zu dem niedermolekularen Katalysator.

Es wurde eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir), die kovalent an lösliche, funktionalisierte Polystyrole gebunden worden waren, hergestellt und ihre Eignung für dis- und kontinuierliche Hydrierungen im Rahmen des Liquid-Phase-Homogenkatalysekonzepts untersucht.
Als Abtrennungsmethode der Wahl wurde für diese polymergebundenen Katalysatoren die Membranfiltration gefunden, da sie gegenüber der ebenfalls möglichen Fällungsmethode Vorteile bietet.
Die kontinuierliche Hydrierung in der Ultrafiltrationszelle (mit Vorratsgefäß) erwies sich als möglich.

Die Recyclisierbarkeit der polymergebundenen Katalysatoren wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß die katalytische Reaktivität in 2 - 5 Recyclisierungen bei Metallverlusten von 10 - 25 % der ursprünglichen Beladung im wesentlichen erhalten bleibt; allerdings traten schon nach drei und mehr Recyclisierungen Isomerisierungen der Substrate auf, die zu

langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten führten.
Es wurde gezeigt, daß die eingesetzten polymergebundenen Palladium-, Platin-, Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren gegenüber terminalen Alkenen, bezogen auf 100 % Produktausbeute, in etwa gleich reaktiv und die Hydriergeschwindigkeiten vergleichbar sind.

Bei Alkenen mit nicht endständigen Doppelbindungen waren im Vergleich zu den terminalen Alkenen mit 2 - 3 h die Reaktionszeiten 10 - 30 mal länger, wobei Isomerisierungen (z.B. cis- zu trans-Penten-2) überwiegen. Darüberhinaus zeigten die polymergebundenen Pd- und Pt-Katalysatoren merkliche Induktionsphasen zu Beginn der Hydrierung.
Cycloolefine wurden bei Hydrierzeiten von 3 - 6 h vollständig hydriert. Polymergebundene Platinkomplexe erwiesen sich als selektiv im Vergleich zu den Palladiumanaloga.
Bei der Hydrierung von Cyclohexadien-1.3 und -1.4 ergab sich eine Selektivität gegenüber Cyclohexadien-1.3. In Abhängigkeit der eingesetzten polymer gebundenen Metallkomplexe wurde Cyclohexadien-1.3 zu Cyclohexan teilweise hydriert, Cyclohexadien-1.4 jedoch überhaupt nicht.

Terminale Alkine wurden mit polymergebundenen Pd- und Ru-Katalysatoren in 30 - 50 Minuten mit 90 - 95 % Ausbeute zu Alkenen und, sofern die Reaktion nicht unterbrochen wird, weiter zu den n-Alkanen hydriert. 2-Alkine mit interner Dreifachbindung wurden selektiv zu cis-Alkenen-2 in ca. 50 - 60 Minuten hydriert, wobei in der Folge allerdings zum trans-Alken-2 isomerisiert wird. Mit einem polymergebundenen Rutheniumkomplex blieb die Hydrierung auf der Alkenstufe stehen, ohne daß zum Alkan weiterhydriert worden wäre.

Die polymergebundenen Übergangsmetallkomplexe zeigten in verschiedenen Lösungsmitteln keine großen Unterschiede im Hydrierverhalten. Die gewählten Ankergruppierungen am Polymer ($-PPh_2$ und $-CH_2-PPh_2$) erwiesen sich im wesentlichen als gleichwertig und ohne Einfluß auf die Reaktivität der Komplexe.

Mit einer Reihe von Schutzkolloid-Metallkomplexen (auf der Basis synthetischer Polymere) wurde die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung von Maleinsäure und von Allylalkohol bestimmt. Im Vergleich zu den polymergebundenen Katalysatoren hydrierten die Schutzkolloid-Komplexe die Substrate schneller. Aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit darf man annehmen, daß die Aktivzentren kinetisch äquivalent sind.

Durch einen Vergleich der Liquid-Phase-Homogenkatalysatoren mit den Solid-Phase-Heterogenkatalysatoren konnte nachgewiesen werden, daß die katalytischen Aktivzentren der letzteren nicht gleichermaßen für die Substrate zugänglich sind, mithin keine kinetische Äquivalenz mehr aufweisen.

E LITERATURVERZEICHNIS

1) E.G. SCHLOSSER "Heterogene Katalyse"
Chem. TB Bd. 18, Verlag Chemie, 1972

2) a) R.B. MERRIFIELD
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2149 (1963)
b) R.B. MERRIFIELD
BECKMAN-Report 1/72 (mit 78 Lit.-Ref. zur SPM)

3) a) R.L. LETSINGER et al.
J.Amer.Chem.Soc. 86, 5153 (1964)
b) R.L. LETSINGER, V. MAHAVADAN
J.Amer.Chem.Soc. 87, 3226 (1965)
ibid. 88, 5319 (1966)

4) a) J.M. FRECHET, C. SCHUERCH
J.Amer.Chem.Soc. 93, 492 (1971)
ibid. 94, 604 (1972)
Carbohyd.Res. 22, 399 (1972)
b) C. SCHUERCH
Acc.Chem.Res. 6, 184 (1973)

5) A. PATCHORNIK, M.A. KRAUS
Pure and Appl. Chem. 43, (3-4), 503 (1975)

6) M. MUTTER, H.P. HAGENMAIER, E. BAYER
Angew.Chem. 83, 883 (1971)

7) E. BAYER, M. MUTTER
Natura 237, 512 (1972)

8) M. MUTTER
Dissertation, Tübingen 1972

9) E. BAYER
Nachr.Chem.Techn. 20, 405 (1972)

10) G.C. PIMENTEL, S.W. CHARLES
Pure and Appl. Chem. 7, 111 (1963)

11) M. FRIDKIN, A. PATCHORNIK, E. KATCHALSKI
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4646 (1965)

12) J.I. CROWLEY, H. RAPOPORT
J.Amer.Chem.Soc. 92, 6363 (1970)
13) A. PATCHORNIK, M.A. KRAUS
J.Amer.Chem.Soc. 92, 7587 (1970)
14) a) M.A. KRAUS, A. PATCHORNIK
J.Amer.Chem.Soc. 93, 7325 (1971)
b) M.A. KRAUS, A. PATCHORNIK
J.Polym.Sci., Polym.Sympos. 47, 11 (1974)
15) a) R.H. GRUBBS, C. GIBBONS, L.C. KROLL,
W.D. BONDS, C.H. BRUBAKER
J.Amer.Chem.Soc. 95, 2373 (1973)
b) W.D. BONDS, C.H. BRUBAKER, E.S. CHANDRASEKARAN,
C. GIBBONS, R.H. GRUBBS, L.C. KROLL
J.Amer.Chem.Soc. 97, 2128 (1975)
16) M. KUTUBUDDIN, persönliche Mitteilung 1976
17) J.P. COLLMAN, L.S. HEGEDUS, M.P. COOKE, J.R. NORTON,
G. DOLCETTI, D.N. MARQUARDT
J.Amer.Chem.Soc. 94, 1789 (1972)
18) R.L. LETSINGER, M.J. KORNET, V. MAHADEVAN, D.M. JERINA
J.Amer.Chem.Soc. 86, 5163 (1964)
19) K. IWATATE, S.R. DASGUPTA, R.O. SCHNEIDER, G.C. SMITH,
K.L. WATTERS
Inorg.Chim.Acta 15 , 191 (1975)
20) W.W.C. CHAN
Biochem.Biophys.Res.Commun. 41, 1198 (1970)
21) J.I. CROWLEY, T.B. HARVEY, H. RAPOPORT
J.Macromol.Sci., Chem. A7, 1117 (1973)
22) J.P. COLLMAN, C.A, REED
J.Amer.Chem.Soc. 95, 2048 (1973)
23) G. WULFF, A. SARHAN, K. ZABROCKI
Tetrahedr.Lett. 1973, 4329
24) a) B. GUTTE, R.B. MERRIFIELD
J.Amer.Chem.Soc. 91, 501 (1969)
b) R.B. MERRIFIELD
Harvey Lect. 1971, 143

25) C.H. LI, D. YAMASHIRO
J.Amer.Chem.Soc. 92, 7608 (1970)

26) a) G.R. MARSHALL, R.B. MERRIFIELD in
"Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports"
Edit.: G.R. STARK, Academic Press, N.Y., 1971, S. 111 f.

b) R.C. SHEPPARD
Pept., Proc. 11 th Europ.Pept.Sympos. 1971, S. 111 f.

c) J.M. STEWART, J.D. YOUNG (Eds.)
"Solid Phase Peptide Synthesis"
W.H. FREEMAN, San Francisco. 1969

d) E. WÜNSCH
Angew.Chem., Int.Ed., 10, 786 (1971)

27) a) E. BAYER, H. ECKSTEIN, K. HÄGELE, W.A. KÖNIG,
W. BRÜNING, H.P. HAGENMAIER, W. PARR
J.Amer.Chem.Soc. 92, 1735 (1970)

b) E. BAYER, M. MUTTER, R. UHMANN, J. POLSTER, H. MAUSER
J.Amer.Chem.Soc. 96, 7333 (1974)

c) H.P. HAGENMAIER
Tetrahedr. Lett. 1976, 283

d) G. LOSSE, R. ULBRICH
Tetrahedr. 28, 5823 (1972)

28) a) M. MUTTER, E. BAYER
Angew.Chem. 86, 101 (1974)

b) H.P. HAGENMAIER, M. MUTTER
Tetrahedr. Lett. 1974, (9), 767

c) M. MUTTER, R. UHMANN, E. BAYER
Liebigs Ann. Chem. 1975, 901

29) a) L.R. MELBY, D.R. STROHBACH
J.Amer.Chem.Soc. 89, 450 (1967)
J.Org.Chem. 34, 421 + 427 (1969)

b) G.M. BLACKBURN, M.J. BROWN, M.R. HARRIS
J.Chem.Soc. (C) 1967, 243
J.Chem.Soc. (C) 1969, 676

30) U. ZEHAVI. A. PATCHORNIK
J.Amer.Chem.Soc. 95, 5673 (1973)

31) a) F. BRANDSTETTER, H. SCHOTT, E. BAYER
Tetrahed.Lett. 1973, 2997
Makromol.Chem. 176, 2163 (1975)
b) H. SCHOTT, F. BRANDSTETTER, E. BAYER
Makromol.Chem. 173, 247 (1973)
Nucl.Ac.Res. (Spec.Publ. Nr. 1), s. 129 (1975)
c) F. BRANDSTETTER, Dissertation, Tübingen 1974
d) M. SCHWARZ, Dissertation, Tübingen 1975
32) J. MEYER-TISCHLER, Diplomarbeit, Tübingen 1973
33) C.G. OVERBERGER, K.N. SANNES
Angew.Chem. 86, 139 (1974)
34) J.I. CROWLEY, H. RAPOPORT
Acc.Chem.Res. 9, 135 (1976)
35) G. SCHILL, H. ZOLLENKOPF
Angew.Chem. 79, 149 (1967)
36) H.L. FRISCH, E. WASSERMAN
J.Amer.Chem.Soc. 83, 3789 (1961)
37) I.T. HARRISON, S. HARRISON
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5723 (1967)
38) a) C.C. LEZNOFF, J.Y. WONG
Canad.J.Chem. 50, 2892 (1972)
b) J.Y. WONG, C.C. LEZNOFF
Canad.J.Chem. 51, 2452 + 3756 (1973)
39) C.C. LEZNOFF
Chem.Soc.Rev. 3, (1), 65 (1974)
40) D.C. NECKERS
J.Chem.Educ. 52, 695 (1975)
41) J. GANTE in
MERCK "Kontakte" 2, 29 (1972)
MERCK "Kontakte" 3, 15 (1972)
42) a) G. MANECKE
Angew.Makromol.Chem. 4/5, 26 (1968)
b) G. MANECKE
Pure and Appl. Chem. 38, (1-2), 181 (1974)

43) a) H.G. CASSIDY
J.Polym.Sci., D, 6, 1 (1972)
b) H.G. CASSIDY, K.A. KUN
"Oxidation-Reduction Polymers (Redox Polymers)"
Interscience Publ., New York, 1965
44) S.I. PEREDEREEVA, I.G. ORLOV, M.I. CHERKASHIN
Russ.Chem.Rev. 44, 295 (1975)
45) V.S. MYLNIKOV
Russ.Chem.Rev. 43, 862 (1974)
46) S.Z. ROGINSKII, M.M. SAKHAROV
Russ.J.Phys.Chem. 42, 696 (1968)
47) T. TAGAKI
Polym.Lett. 5, 1031 (1967)
48) M. GORECKI, A. PATCHORNIK
Biochim.Biophys.Acta 303, 36 (1973)
49) F.CAMPS, J. CASTELLS, J. FONT, F. VELA
Tetrahedr.Lett. 1971, 1715
50) S.V. McKINLEY, J.W. RAKSHYS jr.
J.C.S., Chem.Commun., 1972, 134
51) a) W. HEITZ, R. MICHELS
Angew.Chem. 84, 296 (1972)
b) W. HEITZ, R. MICHELS
Liebigs Ann.Chem. 1973, 227
52) W. KRIECH, persönliche Mitteilung 1976
53) M. FRIDKINS, A. PATCHORNIK, E. KATCHALSKI
a) Israel J.Chem. 3, 69 p (1965)
b) J.Amer.Chem.Soc. 88, 3164 (1966)
c) J.Amer.Chem.Soc. 90, 2953 (1968)
54) R. KALIR, M. FRIDKIN, A. PATCHORNIK
Europ.J.Biochem. 42, 151 (1974)
55) R. KALIR, A. WARSHAWSKY, M. FRIDKIN, A. PATCHORNIK
Europ.J.Biochem. 59, 55 (1975)
56) M.B. SHAMBU, G.A. DIGENIS
Tetrahedr.Lett. 1973, 1627

57) a) C. YAROSLAVSKY
in "Reactions on Polymers", Edit.: J.A. MOORE
Proceed. of the NATO Advanced Study Institute,
Juli 1973
D. Reidel Publ. Co., Dordrecht-Boston, 1974 S. 111 f.
b) C. YAROSLAVSKY, A. PATCHORNIK, E. KATCHALSKI
Tetrahedr.Lett. 1970, 3629
c) C. YAROSLAVSKY, E. KATCHALSKI
Tetrahedr. Lett. 1972, 5173

58) M. HALLENSLEBEN
Angew.Makromol.Chem. 31, 143 (1973)

59) a) A. PAGE-LECUGER, J.L. LUCHE, H.B. KAGAN,
G. COLIN, C. MAZIERES
Bull.Chim.Soc.Fr. 1973, 1690
b) H.B. KAGAN
Pure and Appl.Chem. 46, 177 (1976)

60) a) N.M. WEINSHENKER, C.-M. SHEN
Tetrahedr.Lett. 1972, 3281 + 3285
b) G.A. CROSBY, N.M. WEINSHENKER, H.-S. UH
J.Amer.Chem.Soc. 97, 2232 (1975)
c) G.A. CROSBY
Aldrichimica Acta 9, (1), 15 (1976)

61) M. RUBINSTEIN, A. PATCHORNIK
a) Tetrahedr.Lett. 1972, 2881
b) Tetrahedron 31, 1517 und 2107 (1975)

62) Eds.: H.H. WEETALL, S. SUZUKI
"Immobilized Enzyme Technology - Research and Applications"
Plenum Press, N.Y. + London, 1975

63) Ed.: R.A. MESSING
"Immobilized Enzymes for Industrial Reactors"
Academic Press, N.Y. + London, 1975

64) O. ZABORSKY
"Immobilized Enzymes"
CRC Press, Cleveland, Oh., 1973

65) C.R. LOWE, P.D.G. DEAN
"Affinity Chromatography"
John Wiley + Sons, N.Y. + London, 1974

66) a) P. CUATRECASAS
in "Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports"
Ed.: G.R. STARK, Academic Press, 1971, S. 79 f.
b) P. CUATRECASAS, C.B. ANFINSEN
Ann.Rev.Biochem. 40, 259 (1971)

67) W.H. PITCHER jr.
Catal.Rev. - Sci.Engn. 12, (1) 37 (1975)

68) M.D. LILLY
Chem.-Ing.-Techn. 46, 684 (1974)

69) I.J. DUNN
Chimia 29, 103 (1975)

70) H. SCHOTT, H. ECKSTEIN, E. BAYER
J.Chromatogr. 99, 31 (1974)

71) L.J. FORRESTER, D.M. YOURTEE, H.D. BROWN
Analyt.Lett. 7, 599 (1974)

72) H.H. WEETALL
Analyt.Chem. 46, 602 A (1974)

73) M.M. FISHMAN, H.F. SCHIFF
Analyt.Chem. 48, 322 R (1976)

74) A.K. GROVER
J.Scient. + Industr.Res. 33, 195 (1974)

75) H. GUILDFORD
a) Chem.Soc.Rev. 2, 249 (1973)
b) Ann.Reps., Chem.Soc., B, 56 (1974)

76) E. BAYER, G. LANGE
DOS. 2.303.081 (25.7.1974)

77) G.-K. LANGE, Dissertation, Tübingen 1974

78) W. JÄGER, Dissertation, Tübingen 1975

79) C. HORVATH in
"Bonded Stationary Phases in Chromatography"
Edit.: G. GRUSHKA; Ann Arbor Science Publ., 1974, S. 59 f.

80) F. HELFERICH
"Ion Exchange"
Mc GRAW-HILL Inc., N.Y., 1962

81) K.H. ARNOLD
Chem.-Ing.-Techn. 47, 583 (1975)

82) K. DORFNER in
"Ion Exchanges - Properties and Applications"
Edit.: A.F. COERS
Ann Arbor Science Publ.Co., 3rd Edit. 1972, S. 117 f.

83) R.H. GRUBBS
The STREM Chemiker IV, (1), 3 (1976)

84) R.H. GRUBBS, L.C. KROLL, E.M. SWEET
J.Macromol.Sci., Chem., A 7, 1047 (1973)

85) A.S. LINDSEY
J.Macromol.Sci., Revs.Macromol.Chem., C 3, 1 (1969)

86) P.R. RONY
J.Catal. 14, 142 (1969)

87) G.J.K. ACRES, G.C. BOND, B.J. COOPER, J.A. DAWSON
J.Catal. 6, 139 (1966)

88) K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, S. McKENZIE, R.C. PITKETHLY
in "Catalysis", Proceed. 5 th Internat.Congr. on Catalysis,
Miami Beach, 20 - 26 Aug. 1972;
Edit.: J.W. HIGHTOWER
North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973, S. 30 - 477 f.

89) K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, R.C. PITKETHLY + British
Petroleum Co.
DOS 1.948.988 (1970) (= Belg.Pat. 739.608)
DOS 2.003.293 (1970)
DOS 2.062.351 und 2.062.352 (1971)
DOS 2.022.710 (1971)
Brit.Pat. 1.277.736 und 1.291.237 (1970, 1972)

90) K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, I.V. HOWELL, S. McKENZIE,
R.C. PITHKETHLY, P.J. ROBINSON
a) J.Organometal.Chem. 87, 203 (1975)
b) J.Organometal.Chem. 87, 189 (1975)

91) W.O. HAAG, D.D. WHITEHURST
in "Catalysis", Proceed.5 th Internat.Congr. on Catalysis, Miami Beach, 20 - 26 Aug. 1972; Edit.: J.W. HIGHTOWER
North Holland Publ.Co., Amsterdam, 1973, S. 29 - 465 f.

92) W.O. HAAG, D.D. WHITEHURST + Mobil Oil Corp.
DOS. 1.800.379 (1969) (≙ Belg.Pat. 721.686 (1969))
DOS. 1.800.380 (1969)
DOS. 1.800.371 (1969)
Brit.Pat. 1.238.703 (1971)

93) L.D. ROLLMANN
a) Inorg.Chim.Acta 6, (1), 137 (1972)
b) J.Amer.Chem.Soc. 97, 2132 (1975)

94) J. MANASSEN
a) Platinum Met.Rev. 15, (4), 142 (1971)
b) La Chimica e L'Industria (Milan), 51, 1058 (1969)
c) in "Catalysis-Progress in Research" (NATO Conference on Catalysis) Edits.: F. BASOLO, R. BURWELL, Plenum Press., N.Y., 1973, S. 177

95) a) M.ČAPKA, P. SVOBODA, M. CERNY, J. HETFLEJŠ
Tetrahed.Lett. 1971, 4787
b) M. ČAPKA, P. SVOBODA, M. KRAUS, J. HETFLEJŠ
Chem. + Ind. (London) 1972, 650
c) P. SVOBODA, M. ČAPKA, J. HETFLEJŠ
Coll.Czech.Chem.Commun. 38, 1235 (1973)
d) J. DIETZMANN, D. TOMANOVA, J. HETFLEJŠ
Coll.Czech.Chem.Commun. 39, 123 (1974)

96) a) R.H. GRUBBS, E.M. SWEET, S. PHISANBUT
in "Catalysis in Organic Syntheses 1976"
Edit.: P.N. RYLANDER, Academic Press, N.Y., 1976, S. 153 f.
b) R.H. GRUBBS, E.M. SWEET
Macromolecules 8, 241 (1975)

97) a) R. LINARTE-LAZCANO, J.E. GERMAIN
Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 1869
b) R. LINARTE-LAZCANO, M.P. PEDROSA, J. SABADIE, J.E. GERMAIN
Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 1129

c) J. SABADIE, J.E. GERMAIN
Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 1133
d) J. SABADIE, G. DESCOTES, J.E. GERMAIN
Bull.Soc.Chim.Fr. 1975, 1855
e) M. PAEZ-PEDROZA, I. SCHIFTER, J.E. GERMAIN
Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 1977

98) a) C.U. PITTMAN, Jr.
Chem.Technol. 1971, 416
b) C.U. PITTMAN, G.O. EVANS
Chem.Technol. 1973, 560

99) a) G.O. EVANS, C.U. PITTMAN, R. McMILLAN,
R.T. BEACH, R. JONES
J.Organometal.Chem. 67, 295 (1974)
b) C.U. PITTMAN, R.M. HANES
Ann.N.Y. Acad.Sci. 239, 76 (1974)
c) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH, R.M. HANES
J.Amer.Chem.Soc. 97, 1742 (1975)
d) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH
J.Amer.Chem.Soc. 97, 341 (1975)
e) C.U. PITTMAN, S.K. WU, S.E. JACOBSON
J.Catal. 44, 87 (1976)

100) a) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH
J.Amer.Chem.Soc. 97, 1749 (1975)
b) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH, S.E. JACOBSON
in "Catalysis - Heterogeneous and Homogeneous"
Proceed.Internat.Sympos. on the Relations between
Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Phenomena,
Brussels, Oct. 1974; Edit.: B. DELMON, G. JANNES
Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1975, S. 393 f.
c) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH
in "Organostransition-Metal Chemistry"
Edit.: Y. ISHII, M. TSUTSUI
Plenum Press, N.Y. + London, 1975, S. 143 f.

d) C.U. PITTMAN, S.E. JACOBSON, L.R. SMITH,
W. CLEMENTS, W. HIRAMOTO
in "Catalysis in Organic Synthesis 1976"
Edits.: P.N. RYLANDER, H. GREENFIELD
Academic Press, N.Y. 1976, S. 161 f.

101) N. KOHLER, F. DAWANS
Rev.Inst.Fr.Pétrole XXVII, (1), 105 (1972)

102) D. COMMEREUC, G. MARTINO
Rev.Inst.Fr.Pétrole XXX, (1), 89 (1975)

103) J.C. BAILAR, Jr.
Cat.Rev.-Sci.Engn., 10, (1), 17 (1974)

104) Z.M. MICHALSKA, D.E. WEBSTER
a) Platinum Metals Review 18, (2), 65 (1974)
b) Chem.Technol. 1975, 117

105) H. HEINEMANN
Chem.Technol. 1971, 286

106) "Organikum", Hrsg. von einem Autorenkollektiv
6. Auflage 1967, S. 615 f.
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, DDR

107) Firmenschriften der Fa. Forschungsinstitut Berghof
GmbH, Tübingen sowie persönl. Mitteilungen
Dr. Strathmann, Dr. K. Kock, Dr. Zschocke

108) Technical data sheet Nr. 321 der Fa. Rhône-Poulenc,
chimie-fine, secteur membranes, Paris (March '75)

109) M.S.KHARASCH, R.C. SEYLER, F.R. MAYO
J.Amer.Chem.Soc. 60, 882 (1938)

110) A. GUTBIER, A. KRELL
Chem.Ber. 38, 2386 (1905)

111) J. CHATT, F.G. MANN
J.Chem.Soc. 1939, 1622

112) J.A. OSBORN, F.H. JARDINE, J.F. YOUNG, G. WILKINSON
J.Chem.Soc. (A), 1966, 1711

113) D. EVANS, G. YAGUPSKY, G. WILKINSON
J.Chem.Soc. (A), 1968, 2660

114) Inorganic Preparations 9, pp. 99 f.;
submitted by D. EVANS, J.A. OSBORN, G. WILKINSON
115) Inorganic Syntheses XV, pp. 59 f. (1972)
submitted by N. AHMAD, J.J. LEVISON,
S.D. ROBINSON, M.F. UTTLEY
116) P.S. HALLMAN, B.R. McGARVEY, G. WILKINSON
J.Chem.Soc. (A), 1968, 3143
117) T.A. STEPHENSON, G. WILKONSON
J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1945 (1966)
118) Inorganic Syntheses XIII, 131 (1970), Edit.: .F.A. COTTON
submitted by R.A. SCHUNN, E.R. WONCHOBA
119) Inorganic Syntheses XI, 101 (1968) Edit.: JOLLY,
submitted by K. VRIEZE, J.P. COLLMAN, C.T. SEARS,
M. KUBOTA
120) V. SCHURIG, persönliche Mitteilung (1974)
121) K.W. PEPPER, H.M. PAISLEY, M.A. YOUNG
J.Chem.Soc. 1953, 4097
122) R.S. FEINBERG, R.B. MERRIFIELD
Tetrahedron 30, 3209 (1974)
123) Diplomarbeit A. GAEDE, Tübingen 1973
124) D. BRAUN
Makromol.Chem. 30, 85 (1959)
125) a) K. ISSLEIB, A. TZSCHACH
Chem.Ber. 92, 1118 (1959)
b) K. ISSLEIB
Pure and Applied Chemistry 9, 205 (1967)
126) D. BRAUN, H. DAIMON, G. BECKER
Makromol.Chem. 62, 183 (1963)
127) Dr. BRAUN, H. CHERDRON, W. KERN
"Praktikum der makromolekularen organischen Chemie"
2. verbess. u. erweit. Aufl., 1971; S. 175 f.
A. Hüthig Verlag, Heidelberg
128) L. FRIEDMAN, H. SHECHTER
J.Org.Chem. 25, (6), 877 (1960)

129) D. BRAUN, H. HINTZ, W. KERN
Makromol.Chem. 62, 108 (1963)

130) H.P. FRANK
Makromol.Chem. 64, 213 (1963)

131) R.H. GRUBBS, L.C. KROLL
J.Amer.Chem.Soc. 93, 3062 (1971)

132) F.H. JARDINE, J.A. OSBORN, G. WILKINSON
J.Chem.Soc. A, Inorg.Phys.Theor., 1967, 1574

133) a) H.S. BRUNER, J.C. BAILAR
J.Amer.Oil Chem.Soc. 49, 533 (1972)
b) H.S. BRUNER, J.C. BAILAR
Inorg.Chem. 12, 1465 (1973)

134) A.J. CHALK, J.F. HARROD
Advan.Organometal.Chem. 6, 119 (1968)

135) C.K. BROWN, G. WILKINSON
a) Tetrahedr.Lett. 1969, 1725
b) J.Chem.Soc., A, 1970 (2753)

136) a) F.E. PAULIK
Catal.Rev. 6, (1), 49 (1972)
b) M. ORCHIN, W. RUPILIUS
Catal.Rev. 6, (1), 85 (1972)

137) C.U. PITTMAN, R.M. HANES
J.Amer.Chem.Soc. 98, 5402 (1976)

138) J. BENES, J. HETFLEJS
a) Chemické listy 68, 916, (1974)
b) Coll.Czech.Chem.Commun. 41, 2256 + 2264 (1976)

139) K.G. ALLUM, S. McKENZIE, R.C. PITKETHLY
+ British Petroleum Co.
US Pat. 3.726.809 (1973)

140) K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK + British Petroleum Co.
Brit.Pat. 1.295.674 (1972)

141) J.C.W. CHIEN, J.T.T. HSIEH
a) in "Coordination Polymerization - A Memorial to K. ZIEGLER" Edit.: J.C.W. CHIEN
Academic Press, N.Y., 1975, S. 305
b) J.Polym.Sci., Polym.Chem.Edit., 14, 1915 (1976)

142) P.L. RAGG, + ICI Ltd.
a) DOS 2.000.829 (1970)
b) DOS 1.937.225 (1970)
143) R.F. CLARK, C.D. STONES, G.B. BARNES
US Pat. 3.364.273 (1966)
144) R.L. BANKS, G.C. BAILEY
Ind.Eng.Chem. (Prod.Res. + Developm.) 3, 170 (1964)
145) a) N. CALDERON
Acc.Chem.Res. 5, 127 (1972)
b) R.J. HAINES, G.J. LEIGH
Chem.Soc.Rev. 4, 155 (1975)
c) R. STRECK
Chem.-Ztg. 99, 397 (1975)
146) J.M. BASSET, R. MUTIN, G. DESCOTES, D. SINON
C.R.Acad.Sc. (Paris), C 280, 1181 (1975)
147) E. BAYER, V. SCHURIG
Chem.Technol. 6, 212 (1976)
148) a) M. KAWANA, S. EMOTO
Tetrahedr.Lett. 1972, 4855
b) L. MARKO, B. HEIL
Catal.Rev. 8, 269 (1973)
c) H.B. KAGAN
Pure + Appl.Chem. 43, 401 (1975)
149) J. MANASSEN
in "Catalysis - Heterogeneous and Homogeneous"
Proceed.Internat.Congr.Rel.Heterog.Homog.Catal.Phenomena
Brussels, Oct.74; Edit.: B. DELMON, G. JANNES
Elsevier Publ.Co., Amsterdam 1975, S. 293 f.
150) S.L. REGEN
a) J.Amer.Chem.Soc. 96, 294 und 5275 (1974)
b) J.Amer.Chem.Soc. 97, 3108 (1975)
151) a) E. BAYER, P. HUNZIKER, M. MUTTER, R.E. SIEVERS, R. UHMANN
J.Amer.Chem.Soc. 94, 265 (1972)

b) E. BAYER, W. KÖNIG
J.Chromatogr.Sci. 7, 95 (1969)
c) W. VOELTER, K. ZECH, W. GRIMMINGER, E. BREITMAIER, G. JUNG
Chem.Ber. 105, 3650 (1972)
152) A. GAEDE, persönliche Mitteilung 1976
153) a) D.C. NECKERS, D.A. KOOISTRA, G.W. GREEN
J.Amer.Chem.Soc. 94, 9284 (1972)
b) E.C. BLOSSEY, L.M. TURNER, D.C. NECKERS
Tetrahedr.Lett. 1973, 1823
c) E.C. BLOSSEY, L.M. TURNER, D.C. NECKERS
J.Org.Chem. 40, 959 (1975)
154) a) E.C. BLOSSEY, D.C. NECKERS, A.L. THAYER, A.P. SCHAAP
J.Amer.Chem.Soc. 95, 5820 (1973)
b) E.C. BLOSSEY, D.C. NECKERS
Tetrahedr.Lett. 1974, 323
c) A.P. SCHAAP, A.L. THAYER, E.C. BLOSSEY, D.C. NECKERS
J.Amer.Chem.Soc. 97, 3741 (1975)
d) A.P. SCHAAP
Industrial Application leaflet, PHOTOX Corp. and Hydron Laboratories, Inc., New Brunswick, N.J. - USA
155) a) H. RINGSDORF
J.Polym.Sci., Sympos.Nr. 51, 135 (1975)
b) H. RINGSDORF et al.
Makromol.Chem. 177, 741 + 1631 + 1791 + 2547 + 2669 (1976)
156) a) M. SCHATTENBERG, Dissertation, Tübingen 1975
b) I. GATFIELD, Dissertation, Tübingen 1975
c) W. STEIN, Dissertation, Tübingen 1975
157) H. EBERHARDT, Dissertation, Tübingen 1976
158) a) K. GECKELER, Dissertation, Tübingen 1973
b) H. DALIR, Dissertation, Tübingen 1974
159) E. BAYER, V. SCHURIG
Angew.Chem. 87, 484 (1975) bzw. ibid. I.E. 14, (7), 493, (1975)

160) a) V. SCHURIG, E. BAYER
Abstracts XXIV th Internat.Sympos.on Macromolecules (IUPAC), Jerusalem, 13-18 July, 1975, S. 243 f.
b) E. BAYER, V. SCHURIG
DOS 2.326.489 v. 12.12.1974

161) a) R. HENGEL, Diplomarbeit, Tübingen 1976
b) B. KOPPENHÖFER, Diplomarbeit, Tübingen 1976

162) a) K.W. BÖDDECKER, H. STRATHMANN
Chemie in unserer Zeit 8, (4), 105 (1974)
b) H.D. SAIER, H. STRATHMANN
Angew.Chem. 87, 476 (1975)
c) H.D. SAIER, H. STRATHMANN, U.v. MYLIUS
Angew.Makromol.Chem. 40-41, 391 (1974)
d) R.A. CROSS, H. STRATHMANN
in "An Introduction to Separation Science"
Eds.: B.L. KARGER, L.R. SNYDER, C. HORVATH
J.Wiley + Sons, N.Y., 1973, S. 469 f.

163) K. KOCK, Dissertation, Tübingen 1975

164) G.A. OLAH
"FRIEDEL-CRAFTS and Related Reactions"
Interscience Publ.Co., N.Y., 1963-4

165) H. GAUSEPOHL, persönliche Mitteilung 1974

166) N.E. TOPP, S.L.S. THOMAS + National Research Development Corp.
Brit.Pat. 761.665 (v. 21.11.1966)

167) R.L. AUGUSTINE
"Catalytic Hydrogenation" - Techniques and Applications in Organic Synthesis
Marcel Dekker Inc., N.Y., 1965

168) F. ZYMALKOWSKI
"Katalytische Hydrierungen im Organisch-chemischen Laboratorium"
F. Emke Verlag, Stuttgart, 1965

169) B.R. JAMES
"Homogeneous Hydrogenation"
J. Wiley + Sons, N.Y., 1974

170) P.N. RYLANDER
"Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals"
Academic Press, N.Y. + London, 1967

171) a) M.E. VOLPIN, I.S. KOLOMNIKOV
Russ.Chem.Rev. 38, 273 (1969)
b) I.S. KOLOMNIKOV, N.P. KUKOLEV, M.E. VOLPIN
Russ.Chem.Rev. 43, 399 (1974)

172) G. BRIEGER, T.J. NESTRICK
Chem.Rev. 74, 567 (1974)

173) J.E. LYONS, L.E. RENNICK, J.L. BURMEISTER
Ind.Engn.Chem., Prod.Res.Develop., 9, 2 (1970)

174) R.E. HARMON, S.K. GUPTA, D.J. BROWN
Chem.Rev. 73, 21 (1973)

175) G. DOLCETTI, N.W. HOFFMANN
Inorg.Chim.Acta 9, 269 (1974)

176) J. KWIATEK in
"Transition Metals in Homogeneous Catalysis"
Edit.: G.W. SCHRAUZER
Marcel Dekker Inc., N.Y., 1971, S. 13 f.

177) J. HALPERN
Disc.Faraday Soc. 46, 8 (1968)

178) GATTERMANN - WIELAND
"Die Praxis des organischen Chemikers"
W.de Gruyter, Berlin, 41. Aufl. 1962, S. 330

179) a) C.U. PITTMAN, L.R. SMITH, R.M. HANES
J.Amer.Chem.Soc. 97, 1742 (1975)
b) S. JACOBSEN, W. CLEMENTS, H. HIRAMOTO, C.U. PITTMAN
J.Mol.Catal. 1, 73 (1975-6)
c) C.U. PITTMAN, S. JACOBSEN, H. HIRAMOTO
J.Amer.Chem.Soc. 97, 447 (1975)

180) R.D. CRAMER, R.V. LINDSEY
J.Amer.Chem.Soc. 88, 3534 (1966)

181) A. HÜTTEL
Synthesis 2, 225 (1970)

182) a) E.W. STERN
Catal.Rev. 1, 73 (1967)
b) E.W. STERN, P.K. MAPLES
J.Cat. 27, 120 + 134 (1972)
183) C.U. PITTMAN, S.K. WUU, S.E. JACOBSON
J.Cat. 44, 87 (1976)
184) E.N. MARVELL, T. LI
Synthesis 5, 457 (1973)
185) C. PAAL, W. HARTMANN
Ber.Dtsch.chem.Ges. 42, 3930 (1909)
186) H. LINDLAR
Helv.Chim.Acta 35, 446 (1952)
187) G. HORN, C.D. FROHNING, B. CORNILS
Chem.-Ztg. 100, 299 (1976)
188) W. STROHMEIER
J.Organometal.Chem. 94, 273 (1975)
189) W.O. HAAG, D.D. WHITEHURST + Mobil Oil Corp.
Brit.Pat. 1.238.703 (7.7.1971)
190) a) H. GUILFORD
Ann.Reps. B, Chem.Soc., 1974, 56
b) G.P. ROYER, W.E. MEYERS
in "Bonded Stationary Phases in Chromatography"
Edit.: E. GRUSHKA
Ann Arbor Science Publ.Inc., 1974, S. 93 f.
191) Y. IZUMI
Angew.Chem. 83, 956 (1971)
192) a) J.D. MORRISON, H.S. MOSHER
"Asymmetric Organic Reactions"
Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1971
b) H.-E. RADUNZ
Chem.-Ztg., 97, 592 (1973)
c) H. BRUNNER
Fortschr.Chem.Forsch. 56, 67 (1975)

193) W.S. KNOWLES, M.J. SABACKY, B.D. VINEYARD
a) Ann.N.Y.Acad.Sci. 172, 232 (1970)
b) Ann.N.Y.Acad.Sci. 214, 119 (1973)
194) B. BOGDANOVIC, G. WILKE et al.
Angew.Chem. 85, 1013 (1973)
195) a) J.-C. POULIN, W. DUMONT, T.-P. DANG, H.B. KAGAN
C.R.Acad.Sc. (Paris) C, 277, 41 (1973)
b) W. DUMONT, J.-C. POULIN, T.-P. DANG, H.B. KAGAN
J.Amer.Chem.Soc. 95, 8295 (1973)
196) C. PAAL, C. AMBERGER
a) Ber. 37, 126 (1904)
b) Ber. 38, 1398 u. 1406 (1905)
197) a) W.P. DUNWORTH, F.F. NORD
Advan.Catal. 6, 125 (1954)
b) L.D. RAMPINO, F.F. NORD
J.Amer.Chem.Soc. 63, 2745 u. 3268 (1941)
c) K.E. KAVANAGH, F.F. NORD
J.Amer.Chem.Soc. 65, 2121 (1943)
198) L. HERNANDEZ, F.F. NORD
a) J.Colloid.Sci. 3, 363 (1948)
b) Experientia III/12, 489 (1947)
199) a) O.A. TYURENKOVA
Russ.J.Phys.Chem. 43, 1167 (1969)
b) O.A. TYURENKOVA, L.A. CHIMAROVA
Russ.J.Phys.Chem. 44, 48 u. 208 u. 1289 (1970)
200) R. HATZ
Chem.-Ztg. 88, 855 u. 887 (1964)
201) M. HOFFMANN, H. KRÖMER, R. KUHN
"Polymeranalytik I - Makromolekulare Strukturen, physikalische Methoden, Anwendungskriterien"
G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, S. 44 f.

202) H. STAUDINGER
"Organische Kolloidchemie"
F. VIEWEG Verlag, Braunschweig, 1941

203) F. HOJABRI
Polymer 17, 58 (1976)

204) E. BAYER, G. HOLZBACH
Angew.Chem. 89, 120 (1977)

205) a) persönliche Mitteilung F. REUTER,
Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt

b) B. WURZSCHMITT
Mikrochim. Acta 36/37, 769 (1951)

206) G. BIER (Dynamit Nobel)
persönliche Mitteilung 1976

F ABKÜRZUNGEN

AF	= Abfiltrieren
c/t	= cis-/trans-
DVB	= Divinylbenzol-
GC	= Gaschromatographie, gaschromatographisch
LP(M)	= "Liquid-Phase"-(Methode)
Lsgm.	= Lösungsmittel
MG	= Molekulargewicht
NW	= Nachweis
Ⓟ	= funktionalisierte, unbelad. lösl. Polystyrole
P*	= lösliche Polystyrole (mit Metallkomplex beladen)
PA	= Polyacrylsäure
PAME	= Polyacrylsäuremethylester
PEG	= Polyäthylenglykol
PVA	= Polyvinylalkohol
$PPh_{3(2)}$	= Triphenyl(Diphenyl-)phosphin
Recycl.	= Recyclisierungen
RT	= Raumtemperatur
SP(M)	= "Solid-Phase"-(Methode)
UF	= Ultrafiltration(-)
ÜM	= Übergangsmetall(-)

Meine akademischen Lehrer waren:

A. Anderer, E. Bayer, E. Buddecke, E. Bünning, W. Bues,
H. Diekmann, A. Gottschalk, K.G. Grell, H.P. Hagenmaier,
G. Häfelinger, M. Hanack. G. Jung, G. Kortüm, H. Krüger,
W. Kraus, H. Mauser, H. Metzner, K. Mörike, E. Müller,
D. Oelkrug, G. Opitz, H. Pauschmann, H. Remmer, W. Rüdorff,
H. Schott, F. Schneider, G. Schramm, V. Schurig, W. Schweizer,
W. Seyffert, W.Voelter, G. Weitzel, U. Weser, H. Zähner.

LEBENSLAUF

1.8.1944	Geburt in Pfarrkirchen/Ndb. als Sohn des Chemiekaufmanns W.P. Meyer-Tischler und seiner Ehefrau Ria Meyer-Tischler geb. Pfaller
1950 - 1955	Volksschule in München und Stuttgart
1955 - 1961	Humanistisches Karlsgymnasium in Stuttgart
1961 - 1964	Humanist. Karl-Friedrichs-Gymnasium in Mannheim Abschluß Abitur
1964 - 1966	Wehrdienst als Soldat auf Zeit / ROA-Laufbahn
1966 - 1973	Studium der Biochemie an der Universität Tübingen - Beginn 1966
26.9.1967	1. Teil der Diplom-Vorprüfung
14.10.1969	2. Teil der Diplom-Vorprüfung
Mai 1972	Mündliche Diplom-Hauptprüfung
Juli 1972 - Mai 1973	Diplomarbeit über "Synthetische Nucleotidpeptide" unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. BAYER am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
25.7.1973	Diplomhauptprüfung
Aug. 1973 - Sept. 1976	Experimentelle Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. BAYER

difo-druck · 8600 bamberg
untere königstraße 30